



Attorney's Docket No. 104035/277533

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

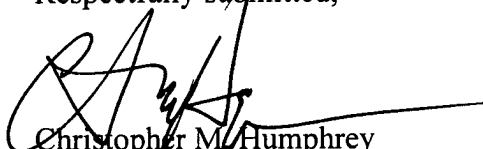
In re: Detert *et al.* Confirmation No.: 9598
Appl. No.: 10/826,669 Group Art Unit: 1713
Filed: April 16, 2004 Examiner: Wu, Ives J.
For: Sulphonated Comb Polymers Having a Selected Lithium/Sodium Ratio and Preparations Including Such Polymers

Mail Stop Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of German priority Application No. 199 42 302.4, filed September 4, 1999, along with a certified copy of a translation of said application.

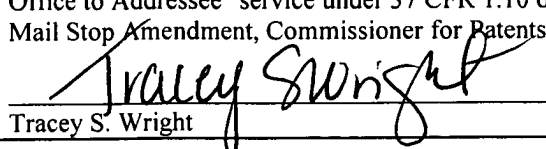
Respectfully submitted,


Christopher M. Humphrey
Registration No. 43,683

Customer No. 00826
Alston & Bird LLP
Bank of America Plaza
101 South Tryon Street, Suite 4000
Charlotte, NC 28280-4000
Tel Raleigh Office (919) 862-2200
Fax Raleigh Office (919) 862-2260

"Express Mail" mailing label number Ev 387076391 US
Date of Deposit May 2, 2006

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to:
Mail Stop Amendment, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450


Tracey S. Wright



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Aktenzeichen:

199 42 302.4

Anmeldetag:

4. September 1999

Anmelder/Inhaber:

Beiersdorf AG, 20253 Hamburg/DE

Bezeichnung:

Sulfonierte Kammpolymere mit ausgewähltem
Lithium/Natrium-Verhältnis und Zubereitungen, ins-
besondere haarkosmetische Zubereitungen auf der
Grundlage von solchen sulfonierten Kammpolymeren

IPC:

C 08 G, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer



**Beiersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg**

5

Beschreibung

10

**Sulfonierte Kammpolymere mit ausgewähltem Lithium/Natrium-Verhältnis und
Zubereitungen, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen auf der Grundlage
von solchen sulfonierten Kammpolymeren**

15

Die vorliegende Erfindung betrifft neue sulfonierte Kammpolymere und Zubereitungen, solche sulfonierte Kammpolymere enthaltend. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung haarkosmetische Wirkstoffe und Zubereitungen zur Festigung, Formgebung, Kräftigung und Strukturverbesserung der Haare.

20

Eine ansprechend aussehende Frisur wird heute allgemein als unverzichtbarer Teil eines gepflegten Äußeren angesehen. Dabei gelten aufgrund aktueller Modeströmungen immer wieder Frisuren als chic, die sich bei vielen Haartypen nur unter Verwendung bestimmter festigender Wirkstoffe aufbauen bzw. für einen längeren Zeitraum aufrechterhalten lassen.

25

Aus diesen Gründen werden seit geraumer Zeit teils Haarpflegekosmetika verwendet, welche dazu bestimmt sind, nach Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, teils solche, welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haars dienen, sondern auch das Aussehen der Haartracht insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Haartracht über einen längeren Zeitraum fixieren oder seine Frisierbarkeit verbessern.

30

Die Eigenschaft der Fülle wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung nicht flach auf der Kopfhaut aufliegt und gut frisierbar ist.

2

Die Eigenschaft des Volumens wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung Fülle und Sprungkraft aufweist.

Die Eigenschaft des Body's wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haarvolumen selbst unter äußeren, störenden Einflüssen groß bleibt.

Festigende Wirkstoffe, bei denen es sich in der Regel um polymere Verbindungen handelt, können in übliche Haarreinigungs- oder -konditioniermittel eingearbeitet werden. In vielen Fällen ist es aber vorteilhaft, sie in Form spezieller Mittel wie Haarfestiger oder Haarsprays anzuwenden.

Es gibt nun in jüngster Zeit eine Reihe von Entwicklungen auf dem Haarkosmetikgebiet, die einen Bedarf an neuartigen festigenden Wirkstoffen bzw. neuen Formulierungsformen geweckt haben. Viele dieser Entwicklungen beruhen dabei nicht auf anwendungstechnischen Nachteilen oder Unzulänglichkeiten der bekannten Mittel, sondern z.B. auf Umweltschutz-Gesichtspunkten, gesetzlichen Auflagen oder anderen "nicht-technischen" Ursachen.

So wird insbesondere verstärkt ein Übergang von Mitteln auf Basis flüchtiger organischer Verbindungen (sogenannter „volatile organic compounds“ oder auch kurz: VOC's), z.B. Alkoholen, zu Mitteln auf wässriger Basis angestrebt.

Der Stand der Technik läßt es aber an Wirkstoffen (Polymeren) und Zubereitungen mangeln, welche den vorab genannten Anforderungen entsprechen. Die Haartracht fixierende Zubereitungen des Standes der Technik enthalten beispielsweise in der Regel Bestandteile (synthetische oder natürliche Polymere), welche Gefahr laufen, bei teilweisen oder vollständigen Ersatz leichtflüchtiger organische Bestandteile durch Wasser eine signifikante Beeinträchtigung der Produkteigenschaften zu erfahren, was oft durch geschickte Formulierung kompensiert werden muß. Zudem zeichnen sich die fixierenden Zubereitungen des Standes der Technik häufig durch nur schwierig bzw. aufwendig zu formulierende Rezepturbestandteile mit ungenügender Langzeitstabilität aus, wobei dieses besonders auf Siliconderivate zutrifft, die zur Verbesserung der Flexibilität und Taktilität der Polymerfilmoberfläche eingesetzt werden.

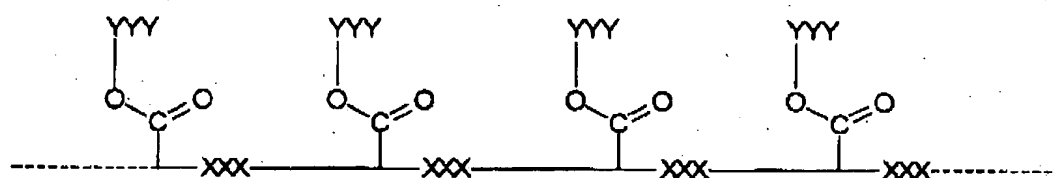
3

Es bestand also die Aufgabe, entsprechende Mittel zu entwickeln, die hinsichtlich der anwendungstechnischen Eigenschaften, beispielsweise dem Sprühverhalten und der Trocknungszeit bei Haarsprays, die vom Verbraucher gesteckten Erwartungen erfüllen und gleichzeitig einen reduzierten Anteil an flüchtigen organischen Verbindungen aufweisen, ohne daß die elementaren Eigenschaften des Polymerfilms auf den Haaren, wie z.B. Klarheit/Transparenz, Oberflächentaktilität, Glanz, Elastizität und Auswaschbarkeit negativ beeinflusst werden und die Verarbeitbarkeit der Formulierungsbestandteile einfach und unproblematisch ist.

- 10 Es wurde nun gefunden, und darin liegt die Lösung der Aufgaben begründet, daß wasserlösliche und/oder wasserdispersierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt, die Nachteile des Standes der Technik beseitigen oder zumindest mindern.

Die erfindungsgemäßen Kammpolymere zeichnen sich sowohl durch gute Wasser- und Alkoholverträglichkeit als auch durch günstige Filmeigenschaften und hohem Netzvermögen aus. Zudem sind sie einfach zu formulieren.

Die Grundstruktur der erfindungsgemäßen Kammpolymere folgt im wesentlichen dem folgenden Schema:



- Dabei bedeuten die miteinander verbundenen Gruppierungen mit der Bezeichnung XXX den Grundkörper eines Polymerrückgrates, an welchem über Esterfunktionen Molekülgruppierungen verbunden sind, welche die Bezeichnung YYY tragen. Die Molekülgruppierungen YYY stellen sowohl die vollständigen sulfongruppenhaltigen Polyester-

seitenname der erfindungsgemäßen Kammpolymere dar, können aber auch andere Molekülgruppierungen darstellen.

5 Dabei besteht die polymere Hauptkette der erfindungsgemäß eingesetzten Kammpolymere bevorzugt aus:

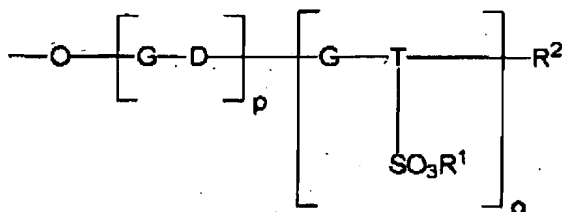
a) polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, 10 Fumarsäure und Polynorbornensäure. Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

15 Die mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Polycarbonsäure können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

20 Die Anbindung der Polyester-Seitenketten erfolgt über eine Estergruppe, die durch die Reaktion einer funktionellen Gruppe der Hauptkette (-COOH im Falle der Polycarbonsäuren oder -OH im Falle der Polyalkohole) mit einer entsprechenden Gruppe des Polyesters (OH im Falle der Polycarbonsäuren und COOH im Falle der Polyalkohole). Selbstverständlich können auch reaktive Derivate der eben angeführten Komponenten zur Reaktion gebracht werden (beispielsweise Anhydride, Ester, Halogenverbindungen und dergleichen mehr).

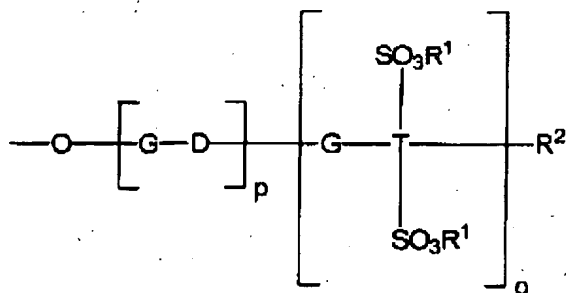
25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester können sich vorteilhaft durch folgende generische Strukturformeln auszeichnen:

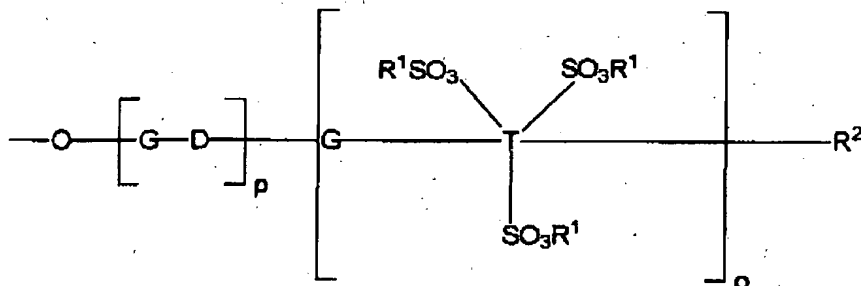


Formel I

5



Formel II



Formel III

usw.

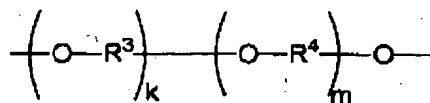
5

Dabei können p und o so gewählt werden, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

Die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I - III bestehen vorteilhaft aus:

10

G : einer mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, entsprechend einer Organyleinheit



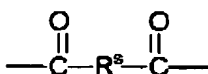
15

Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylenreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen.

Für die Koeffizienten k und m gilt: $k+m \geq 1$, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

- 5 D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas

10



wobei R^5 aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C_2 bis C_{22} darstellen kann.

- 15 T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen

- 20 R^1 : Lithium und/oder Natrium neben gegebenenfalls weiteren Gegenionen, z.B., Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C_1 bis C_{22} -Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

25

R^2 : einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: ($-\text{NH}-R^5$, $-\text{NR}^5_2$ wobei R^5 einen Alkyl- oder Arylrest mit C_1 bis C_{22} darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: ($-\text{COOR}^6$ wobei R^6 ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C_1 bis C_{200})
- über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: ($-\text{O}-R^5$)
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form

30

7



Die Reste R^7 und R^8 stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 - C_{22} , wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein.

5 Für die Koeffizienten q und r gilt: $q+r \geq 1$.

- über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel $-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1$

10 mit $s \geq 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

15 Die Funktionalität der erfindungsgemäß eingesetzten Komponenten beschränkt sich natürlich nicht auf die Verwendung von OH-Gruppierungen, sondern schließt auch COOH-Endgruppierungen ein oder Mischungen von beiden, wobei auch hier gilt, daß mindestens zwei COOH-Gruppen frei im Molekül vorhanden sein müssen. Reaktive Derivate wie Anhydride, Ester, Epoxide oder Halogenide sind natürlich ebenfalls einsetzbar.

20

Die mittleren Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Kammpolymere können vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1.000 - 30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000 - 15.000 g/mol.

25

Die erfindungsgemäßen Polyester werden vorteilhaft hergestellt durch Veresterung oder Umesterung der zugrundeliegenden funktionellen Alkoholkomponenten und Diolen mit den Carbonsäuren bzw. deren geeigneten Derivate (beispielsweise Alkylester, Halogenide und dergleichen mehr) in Gegenwart eines Veresterungskatalysators wie

30 Alkalimetallhydroxide, deren -carbonate und Acetate, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate und -acetate sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Weiterhin kommen Titanverbindungen, wie Titanate, metallisches Zinn und organische Zinnverbindungen, wie Mono- und Dialkylzinnderivate als Veresterungskatalysatoren in Betracht. Vorzugsweise wird die Vereste-

rung/Umesterung unter Verwendung von Zinnschliff oder Titanetraisisopropylat als Katalysator durchgeführt.

Die Veresterung/Umesterung wird bevorzugt bei Temperaturen von 120 °C bis 280 °C durchgeführt, wobei der entstehende leichter siedende Kondensat (Alkohole oder Wasser) destillativ aus dem Kondensationsprodukt entfernt wird, bevorzugt unter vermindertem Druck bis zu < 0,1 mbar.

Als Edukte für das Polyestergerüst erfindungsgemäßer Kammpolymere können polymere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorborensäure eingesetzt werden. Die mittleren Molekulargewichte der einzelnen Polycarbonsäuren können zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

Auch statistische oder blockartige Copolymere der oben genannten Verbindungsklasse mit anderen vinylischen Monomeren wie beispielsweise Styrol, Acrylamid, α-Methylstyrol, Styrol, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolacton, Acrylamidopropylsulfonsäure und deren Alkal-, Erdalkali- und Ammoniumsalze, MAPTAC (Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid), DADMAC, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Crotonsäure, Vinylacetamid, Vinylmethyleacetamid, Vinylformamid, Acrylsäure oder Methacrylsäurederivate (beispielsweise freie Säure oder Ester), oder Acrylamidderivate oder Vinylacetat können zur Ausbildung der polymeren Hauptkette dienen.

Als Basis für mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, können bifunktionelle Alkoholkomponenten eingesetzt werden.

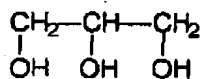
Dafür eignen sich insbesondere mindestens difunktionelle aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder ein Polyglycol der Form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H. Die Reste R³ und R⁴ stellen Alkylreste dar mit ei-

ner Kohlenstoffzahl von C_2 bis C_{22} , wobei beide Reste gleich oder verschieden sein können. Für die Koeffizienten k und m gilt: $k+m \geq 1$, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen..

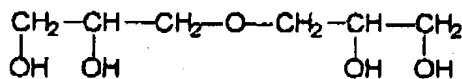
5

Es kann von besonderem Vorteil sein, statt difunktioneller Alkoholkomponenten tri-, tetra- oder allgemein polyfunktionelle Alkoholkomponenten einzusetzen, beispielsweise vorteilhaft gewählt aus der folgenden Gruppe:

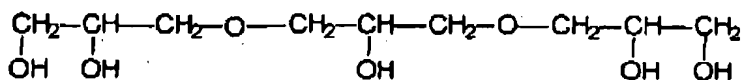
Glycerin



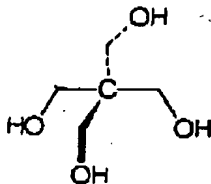
10 Diglycerin



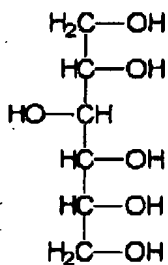
Triglycerin



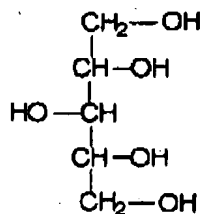
Pentaerythrit



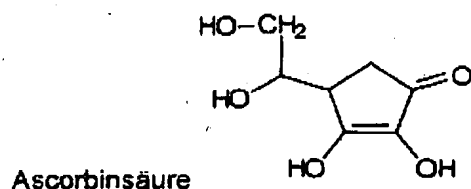
Sorbitol



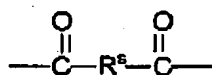
15 Xylitol



10



- Als Basis für mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltende aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, beispielsweise Organyleinheiten des Schemas



- können beispielsweise aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische Carbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder dessen Anhydride eingesetzt werden, beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure eingesetzt werden. Auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten sind als Monomereinheit im beanspruchten Zielmolekül möglich.

- Als sulfongruppenhaltige Monomere eignen sich sulfonierte aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Dialkohole, Disäuren bzw. deren Ester, wie beispielsweise Sulfobernsteinsäure, 5-Sulfoisophthalsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumsalze mit C₁ bis C₂₂-Alkylresten. Unter den Alkalisalzen sind insbesondere Lithium- und Natriumsalze bevorzugt.

- Weiterhin kommen aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Amine mit C₁ bis C₂₂ Alkyl- bzw. Arylresten und/oder aromatische, aliphatische oder cycloaliphatische Monocarbonsäuren mit C₁ bis C₂₀₀ Alkyl- oder Arylresten und/oder Polyalkoxyverbindungen der Form -O-[R⁷-O]_q-[R⁸-O]_r-X, wobei die Reste R⁷ und R⁸ Alkylreste, die gleich oder verschieden sein können eine Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ darstellen und der Rest X sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C₁-C₂₂ sein kann und die Koeffizienten q und r : q+r ≥ 1 sind, zum Einsatz.

Ebenso geeignet sind sulfonierte Mono- oder Polyethylenglykole oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze: $(H-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1$ mit $s \geq 1$, wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.)

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester werden die zur Ausbildung der Seitenkette eingesetzten Alkohole und Säuren bzw. Ester vorteilhaft in den molaren Verhältnissen von 1:1 bis etwa 10:1 (1 bzw. 10 Teile Di- oder Polyol) eingesetzt und der sich bildende Alkohol und Wasser und die Überschußkomponente nach erfolgter Kondensation destillativ entfernt. Im Zielmolekül liegen Alkohol- und Säurekomponenten vorzugsweise im ungefähren stöchiometrischen Verhältnis 1:1 vor.

10

Der Anteil der sulfonsäureresthaltigen Säurekomponenten beträgt 1 bis 99 mol.-%, bevorzugt 10 bis 40 besonders bevorzugt 15 bis 25 mol.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Carbonsäuren.

15

Sehr günstige anwendungstechnische Eigenschaften haben die sulfongruppenhaltigen Polyester der allgemeinen Formel I, wenn als Diolkomponenten 1,2-Propandiol und/oder Diethylenglycol und/oder Cyclohexandimethanol, als Carbonsäuren Isophthalsäure auch mit 1,3-Cyclohexandicarbonsäure oder auch mit 2,6-Naphthalindicarbonsäure oder auch mit Adipinsäure und als sulfogruppenhaltige Reste 5-Sulfoisophthalsäure-Natrium- und/oder Lithiumsalz, das Natrium- und/oder Lithiumsalz der Isethionsäure eingesetzt werden.

20

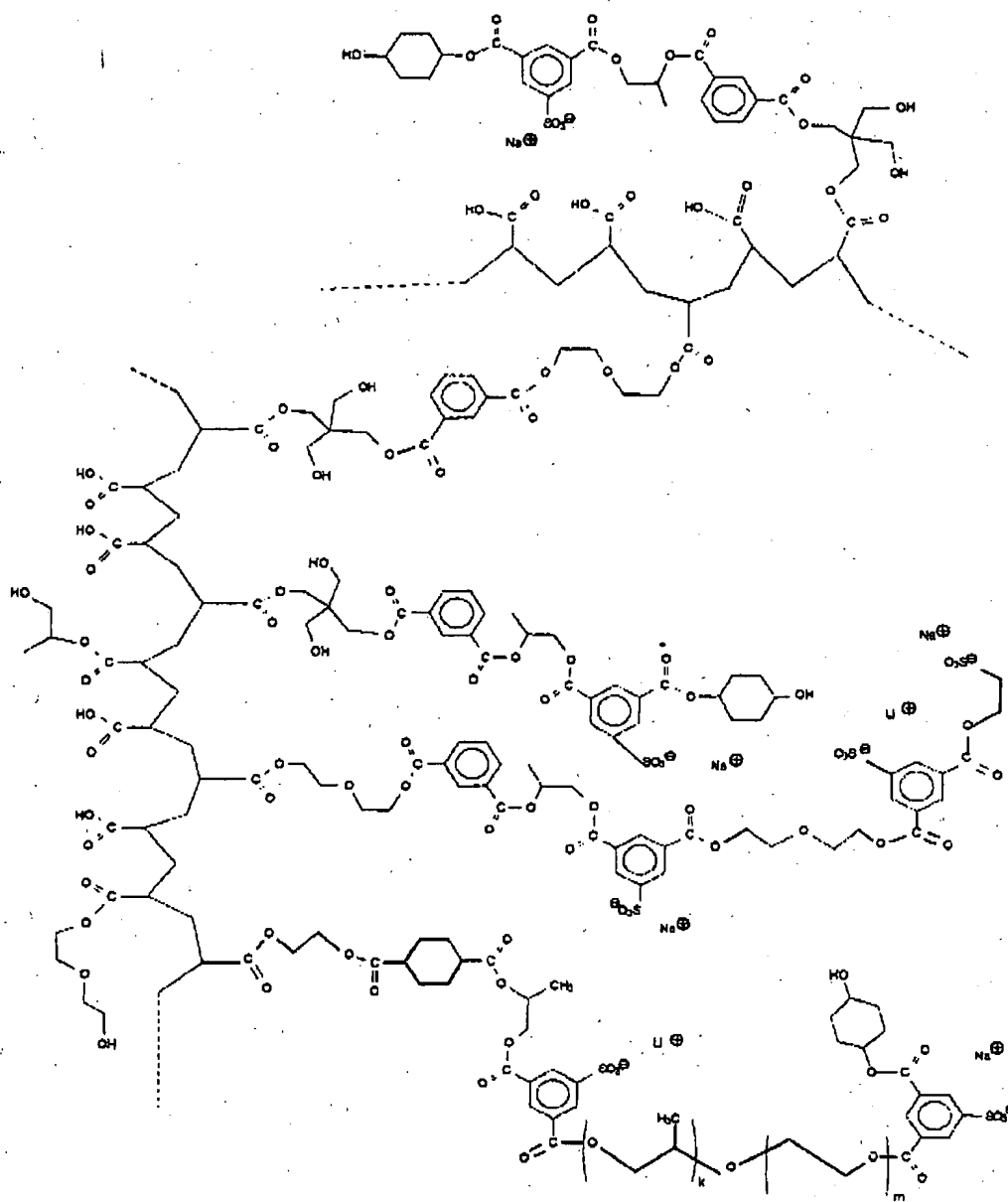
25

Nachfolgend ist ein Ausschnitt aus einem erfindungsgemäßen Kammpolymermolekül aufgeführt, wobei eine Polyacrylsäurekette das Rückgrat des Kammpolymermoleküls bildet. Die Säurefunktionen sind mit Polyolen verestert, welche ihrerseits mit einer Säurefunktion von Isophthalsäuremolekülen verestert sind. Weitere Polyole, von denen sich Strukturelemente dieses Polymermoleküls herleiten sind Pentaerythritol, 1,2-Propandiol. Als sulfonatgruppenhaltiges Agens, von dem sich Strukturelemente des Polymermoleküls herleiten, dient beispielsweise das 5-Sulfoisophthalsäuredialkylester-Natrium- und/oder Lithiumsalz.

30

12

- Aus Gründen der Reaktionsführung, welche dem Fachmann bekannt sind, herrscht im Zielpolymer keine absolute Einförmigkeit der Substitution vor, vielmehr ist von einer gewissen statistischen Verteilungsbreite der Substitution auszugehen. Ferner werden bestimmte reaktive Molekülgruppierungen auch zu Vernetzung zweier oder mehrerer Polymerketten zu einem mehr oder weniger komplexen Netzwerk zu beobachten sein,
- 5 Polymerketten zu einem mehr oder weniger komplexen Netzwerk zu beobachten sein, wie es das nachfolgende Molekülschema auch darzustellen versucht.



Die erfindungsgemäß einzusetzenden, sulfonhaltigen Polyester sind farblose bis gelbliche, geruchsneutrale Feststoffe. Sie sind in Wasser und Alkoholen gut löslich. Sie können vorteilhaft in kosmetische Zubereitungen zur Festigung der Haare eingearbeitet werden.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Kammpolymere erfolgt vorteilhaft, indem ein oder mehrere multifunktionelle Alkohole mit einer sulfonsäuregruppenhaltigen, mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz, beispielsweise 5-Sulfoisophthalsäuredimethylester-Na-Salz, gegebenenfalls einer weiteren mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Substanz und einem Polymer mit einer oder mehreren Polycarbonsäuren, beispielsweise Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure zusammengegeben, erhitzt und den üblichen Aufbereitungsschritten unterworfen werden.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Kammpolymeren, bestehend aus einer Polyacrylsäure-enthaltenden Polymerhauptkette und sulfongruppenhaltigen Polyester-Seitenarmen daher in kosmetische, insbesondere haarkosmetische Zubereitungen eingearbeitet.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Siliconderivate.

In kosmetischen Zubereitungen zur Festigung der Haare, wie z.B. Haarsprays, Haarlacke, Schaumfestiger, Flüssigfestiger, Stylinggele usw., können die erfindungsgemäß einzusetzenden Kammpolymere vorzugsweise in Konzentrationen von 0.5 bis 30 Gewichtsprozent eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Festigung der Haare können als Haarsprays oder Schaumaerosole vorliegen und die dafür üblichen und dem Stand der Technik entsprechenden Zusätze enthalten, sofern eine entsprechende Kompatibilität vorliegt. Dies sind beispielsweise weitere Lösungsmittel wie niedere Polyalkohole und deren toxikologisch verträglichen Ether und Ester, Weichmacher, leicht- und schwerflüchtige Silicone, leicht- und schwerflüchtige verzweigte bzw. unverzweigte Kohlenwasserstoffe, Emulgatoren, Antioxidantien, Wachse, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Konsistenzgeber, Antistatika, UV-Absorber, Parfums, usw.

Soll die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Haarspray oder Schaumaerosol verwendet werden, so wird in der Regel ein Treibmittel zugesetzt. Übliche Treibmittel sind niedere Alkane, beispielsweise Propan, Butan oder Isobutan, Dimethylether, Stickstoff, Stickstoffdioxid oder Kohlendioxid oder Gemische aus diesen Substanzen.

Bei Verwendung in mechanischen Sprüh- oder Schaumvorrichtungen, beispielsweise Sprühpumpen oder manuellen Schaumpumpen bzw. Squeeze-systemen, kann das Treibmittel in der Regel entfallen.

Die wäßrigen erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus

der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

- Im technischen Sinne werden unter Gelen verstanden: Relativ formbeständige, leicht
- 5 verformbare disperse Systeme aus zumindest zwei Komponenten, welche in der Regel aus einem - meist festen - kolloid zerteilten Stoff aus langkettigen Molekülgruppierungen (z.B. Gelatine, Kieselsäure, Polysaccharide) als Gerüstbildner und einem flüssigen Dispersionsmittel (z.B. Wasser) bestehen. Der kolloidal zerteilte Stoff wird oft als Verdickungs- oder Geliemittel bezeichnet. Er bildet ein räumliches Netzwerk im Dispersionsmittel, wobei einzelne kolloidal vorliegende Partikel über elektrostatische Wechselwirkung miteinander mehr oder weniger fest verknüpft sein können. Das Dispersionsmittel, welches das Netzwerk umgibt, zeichnet sich durch elektrostatische Affinität zum Geliemittel aus, d.h., ein vorwiegend polares (insbesondere: hydrophiles) Geliemittel geliert vorzugsweise ein polares Dispersionsmittel (insbesondere: Wasser),
- 10 wohingegen ein vorwiegend unpolares Geliemittel vorzugsweise unpolare Dispersionsmittel geliert.
- 15

- Starke elektrostatische Wechselwirkungen, welche beispielsweise in Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Geliemittel und Dispersionsmittel, aber auch zwischen Dispersionsmittelmolekülen untereinander verwirklicht sind, können zu starker Vernetzung auch des Dispersionsmittels führen. Hydrogele können zu fast 100 % aus Wasser bestehen (neben beispielsweise ca. 0,2 - 1,0 % eines Geliemittels) und dabei durchaus feste Konsistenz besitzen. Der Wasseranteil liegt dabei in eisähnlichen Strukturelementen vor, so daß Gele daher ihrer Namensherkunft [aus lat. „gelatum“ = „Gefrorenes“ über den alchemistischen Ausdruck „gelatina“ (16. Jhdt.) für nhdt. „Gelatine“]
- 20 durchaus gerecht werden.
- 25

- Gele gemäß der Erfindung enthalten üblicherweise Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin und Wasser in Gegenwart eines Verdickungsmittels, das bei ölig-alkoholischen Gelen vorzugsweise Siliciumdioxid oder ein
- 30 Aluminiumsilikat, bei wäßrig-alkoholischen oder alkoholischen Gelen vorzugsweise ein Polyacrylat ist.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen gemäß der Erfindung beispielsweise kann es sich beispielsweise auch um Shampooierungsmittel, Zubereitungen zum Fönen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben, um eine Frisier- oder Behandlungslotion handeln.

5

Erfindungsgemäße Zubereitungen können sich gegebenenfalls vorteilhaft durch einen Gehalt an Tensiden auszeichnen. Tenside sind amphiphile Stoffe, die organische, unpolare Substanzen in Wasser lösen können. Sie sorgen, bedingt durch ihren spezifischen Molekülaufbau mit mindestens einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil, für eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers, die Benetzung der Haut, die Erleichterung der Schmutzentfernung und -lösung, ein leichtes Abspülen und – je nach Wunsch – für Schaumregulierung.

10

15

Bei den hydrophilen Anteilen eines Tensidmoleküls handelt es sich meist um polare funktionelle Gruppen, beispielsweise COO^- , OSO_3^{2-} , SO_3^- , während die hydrophoben Teile in der Regel unpolare Kohlenwasserstoffreste darstellen. Tenside werden im allgemeinen nach Art und Ladung des hydrophilen Molekülteils klassifiziert. Hierbei können vier Gruppen unterschieden werden:

20

- anionische Tenside,
- kationische Tenside,
- amphotere Tenside und
- nichtionische Tenside.

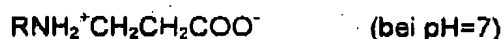
25

Anionische Tenside weisen als funktionelle Gruppen in der Regel Carboxylat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen auf. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu negativ geladene organische Ionen. Kationische Tenside sind beinahe ausschließlich durch das Vorhandensein einer quarternären Ammoniumgruppe gekennzeichnet. In wässriger Lösung bilden sie im sauren oder neutralen Milieu positiv geladene organische Ionen. Amphotere Tenside enthalten sowohl anionische als auch kationische Gruppen und verhalten sich demnach in wässriger Lösung je nach pH-Wert wie anionische oder kationische Tenside. Im stark sauren Milieu besitzen sie eine positive und im alkalischen Milieu eine negative Ladung. Im neutralen pH-Bereich hingegen sind sie zwitterionisch, wie das folgende Beispiel verdeutlichen soll:

30



X^- = beliebiges Anion, z.B. Cl^-



B^+ = beliebiges Kation, z.B. Na^+

5

Typisch für nicht-ionische Tenside sind Polyether-Ketten. Nicht-ionische Tenside bilden in wässrigem Medium keine Ionen.

A. Anionische Tenside

10 Vorteilhaft zu verwendende anionische Tenside sind

Acylaminosäuren (und deren Salze), wie

1. Acylglutamate, beispielsweise Natriumacylglutamat, Di-TEA-palmitoylaspartat und Natrium Caprylic/ Capric Glutamat,
2. Acylpeptide, beispielsweise Palmitoyl-hydrolysiertes Milchprotein, Natrium Cocoyl-hydrolysiertes Soja Protein und Natrium-/ Kalium Cocoyl-hydrolysiertes Kollagen,
- 15 3. Sarcosinate, beispielsweise Myristoyl Sarcosin, TEA-lauroyl Sarcosinat, Natrium-lauroylsarcosinat und Natriumcocoylsarcosinat,
4. Taurate, beispielsweise Natriumlauroyltaurat und Natriummethylcocoyltaurat,
5. AcylLactylate, lauroyllactylat, Caproyllactylat

20

6. Alaninate

Carbonsäuren und Derivate, wie

1. Carbonsäuren, beispielsweise Laurinsäure, Aluminiumstearat, Magnesiumalkano-
2. Ester-Carbonsäuren, beispielsweise Calciumstearoyllactylat, Laureth-6 Citrat und
- 25 Natrium PEG-4 Lauramidcarboxylat,
3. Ether-Carbonsäuren, beispielsweise Natriumlaureth-13 Carboxylat und Natrium PEG-6 Cocamide Carboxylat,

25

Phosphorsäureester und Salze, wie beispielsweise DEA-Oleth-10-Phosphat und Dilau-

30

Sulfonsäuren und Salze, wie

1. Acyl-isethionate, z.B. Natrium-/ Ammoniumcocoyl-isethionat,
2. Alkylarylsulfonate,

3. Alkylsulfonate, beispielsweise Natriumcocosmonoglyceridsulfat, Natrium C₁₂₋₁₄ Olefin-sulfonat, Natriumlaurylsulfoacetat und Magnesium PEG-3 Cocamidsulfat,

4. Sulfosuccinate, beispielsweise Dioctylnatriumsulfosuccinat, Dinatriumlaurethsulfosuccinat, Dinatriumlaurylsulfosuccinat und Dinatriumundecylenamido MEA-Sulfosuccinat

sowie

Schwefelsäureester, wie

1. Alkylethersulfat, beispielsweise Natrium-, Ammonium-, Magnesium-, MIPA-, TIPA-Laurethsulfat, Natriummyrethsulfat und Natrium C₁₂₋₁₃ Parethsulfat,
2. Alkylsulfate, beispielsweise Natrium-, Ammonium- und TEA- Laurylsulfat.

B. Kationische Tenside

Gegebenenfalls vorteilhaft zu verwendende kationische Tenside sind

1. Alkylamine,
2. Alkylimidazole,
3. Ethoxylierte Amine und
4. Quaternäre Tenside.
5. Esterquats

Quaternäre Tenside enthalten mindestens ein N-Atom, das mit 4 Alkyl- oder Arylgruppen kovalent verbunden ist. Dies führt, unabhängig vom pH Wert, zu einer positiven Ladung. Vorteilhaft sind, Alkylbetain, Alkylamidopropylbetain und Alkyl-amidopropylhydroxysulfain. Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können ferner bevorzugt gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyltrimethylstearylammmoniumchlorid, ferner Alkyltrialkylammoniumsalze, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyldimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

C. Amphotere Tenside

Vorteilhaft zu verwendende amphotere Tenside sind

1. Acyl-/dialkylethylendiamin, beispielsweise Natriumacylamphoacetat, Dinatriumacylamphodipropionat, Dinatriumalkylamphodiacetat, Natriumacylamphohydroxypropylsulfonat, Dinatriumacylamphodiacetat und Natriumacylamphopropionat,
- 5 2. N-Alkylaminosäuren, beispielsweise Aminopropylalkylglutamid, Alkylaminopropionsäure, Natriumalkylimidodipropionat und Lauroamphocarboxyglycinat.

D. Nicht-ionische Tenside

Vorteilhaft zu verwendende nicht-ionische Tenside sind

- 10 1. Alkohole,
2. Alkanolamide, wie Cocamide MEA/ DEA/ MIPA,
3. Aminoxide, wie Cocoamidopropylaminoxid,
4. Ester, die durch Veresterung von Carbonsäuren mit Ethylenoxid, Glycerin, Sorbitan oder anderen Alkoholen entstehen,
- 15 5. Ether, beispielsweise ethoxylierte/propoxylierte Alkohole, ethoxylierte/ propoxylierte Ester, ethoxylierte/ propoxylierte Glycerinester, ethoxylierte/ propoxylierte Cholesterine, ethoxylierte/ propoxylierte Triglyceridester, ethoxyliertes propoxyliertes Lanolin, ethoxylierte/ propoxylierte Polysiloxane, propoxylierte POE-Ether und Alkylpolyglycoside wie Laurylglucosid, Decylglycosid und Cocoglycosid.
- 20 6. Sucroseester, -Ether
7. Polyglycerinester, Diglycerinester, Monoglycerinester
8. Methylglucosester, Ester von Hydroxysäuren

- 25 Vorteilhaft ist ferner die Verwendung einer Kombination von anionischen und/oder amphoteren Tensiden mit einem oder mehreren nicht-ionischen Tensiden.

In der Regel ist im Sinne der vorliegenden Erfindung die Verwendung von anionischen, amphoteren und/oder nicht-ionischen Tensiden gegenüber der Verwendung von kationischen Tensiden bevorzugt.

30

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen enthalten gegebenenfalls Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäu-

mens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektrolyte, Substanzen gegen das Fatten der Haare.

5

Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische

10

Unbedenklichkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Anionen werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonate.

15

Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampoonierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen im wäßrigen Medium und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampoonierungsmittel vorliegen.

20

Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält die erfindungsgemäßen Kammpolymere.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsagentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

30

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

(A) HerstellungsbeispieleHerstellungsbeispiel 1

Edukt	Masse (g)
Isophthalsäure	265,81
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	100,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	22,92
Isethionsäure, Na-Salz	10,96
Polyacrylsäure ($M_n = 2.000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglycol	166,95

5

Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat und Titantetraisopropylat vorgelegt, und bei 180 °C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden das Natriumsalz der Isethionsäure, Isophthalsäure und Polyacrylsäure zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220 °C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraume von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 60 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

15

Herstellungsbeispiel 2

Edukt	Mol (mmol)
1,3-Cyclohexandicarbonsäure	132,80
Terephthalsäuredimethylester	95,12
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	75,20
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	75,20
Polyacrylsäure ($M_n = 5.000$ g/mol)	7,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,80
1,2-Propandiol	195,40
Diethylenglykol	166,95

5 Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat und Titantetraisopropylat vorgelegt, und bei 180 °C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende

- 10 Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden das Natriumsalz der Isethionsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure und Polyacrylsäure zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220 °C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraume
- 15 von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 60 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 3

Edukt	Masse (g)
2,6-Naphthalindicarbonsäure	172,95
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13
Isophthalsäure	55,00
Poly[acrylsäure-co-methacrylsäuremethylester	3,00
$M_n = 5.000 \text{ g/mol}$ *	
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,2-Propandiol	188,40
Diethylenglykol	155,12

5

Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat und Titantetraisopropylat vorgelegt, und bei 180 °C 5 Stunden lang umgeestert. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend werden 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Isophthalsäure und Poly[acrylsäure-co-methacrylsäuremethylester zur Reaktionsmischung hinzugegeben, hernach gut mit N₂ inertisiert. Die Reaktionsmischung wird dann langsam auf 220 °C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein weiteres Kondensat überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

20

Herstellungsbeispiel 4

Edukt	Mol (mmol)
Adipinsäure	172,95
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13
Isophthalsäure	55,00
Polyacrylsäure ($N_n = 5.000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
Diethylenglykol	400,00

Herstellweise:

- 5 In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Titantetraisopropylat, Isophthalsäure, Polyacrylsäure und Adipinsäure vorgelegt, und langsam auf 200 °C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung
- 10 langsam auf 250 °C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymer-
- 15 schmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 5

Edukt	Mol (mmol)
1,4-Cyclohexandicarbonsäure	172,95
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	55,52
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	97,13
Isophthalsäure	55,00
Polyacrylsäure ($M_n = 5.000$ g/mol)	3,00
Cyclohexandimethanol	150,12
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
Diethylenglycol	400,00

Herstellweise:

- 5 In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Titantetraisopropylat, Isophthalsäure, Polyacrylsäure und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure vorgelegt, und langsam auf 200 °C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und
- 10 Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250 °C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraume von drei Stunden wird dann, von Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Mi-
- 15 nuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymerschmelze ausgetragen.

Herstellungsbeispiel 6

Edukt	Masse (g)
Pentaerythrit	7,20
5-Sulfoisophthalsäuremethylester, Na-Salz	15,02
5-Sulfoisophthalsäure, Li-Salz	140,21
Isophthalsäure	55,00
Isethionsäure, Li-Salz	25,98
Polyacrylsäure ($M_n = 12.000$ g/mol)	3,00
Natriumcarbonat	0,60
Titantetraisopropylat	0,60
1,4-Cyclohexandimethanol	144,21
Diethylenglykol	400,00

5 Herstellweise:

In einem 2 l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillationsbrücke werden Diethylenglykol, 5-Sulfoisophthalsäuremethylester-Na-Salz, 5-Sulfoisophthalsäure-Li-Salz, Natriumcarbonat, Titantetraisopropylat, Isophthalsäure, und Pentaerythrit vorgelegt, und langsam auf 200 °C aufgeheizt. Das dabei entstehende Methanol und Reaktionswasser werden bei Normaldruck abdestilliert. Danach werden die Polyacrylsäure und das Isethionsäure-Li-Salz zur Reaktionsmischung zuge-
10 setzt. Anschließend wird ausreichend mit N₂ inertisiert und die Reaktionsmischung langsam auf 250 °C aufgeheizt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Kondensat mehr überdestilliert. In einem Zeitraum von drei Stunden wird dann, von
15 Normaldruck ausgehend, der Innendruck des Reaktionsgefäßes auf Ölpumpenvakuum abgesenkt. Nach weiteren 75 Minuten wird mit N₂ belüftet und die heiße Polymer-schmelze ausgetragen.

(B) Rezepturbeispiele:**Haarsprays: Beispiele 1 - 6**

	Aerosol-Haarspray starke Festigung		Aerosol-Haarspray extra starke Festigung
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Polyester gemäß Her- stellungsbeispiel 1	8,00	8,00	10,00
Ethanol	40,00	25,00	25,00
Parfüm, Pflegewirk- stoffe, pH-Einstellung, Konservierungsmittel, Lösungsvermittler, Kor- rosionsschutzmittel	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethylether	40,00	30,00	30,00
Wasser, VES	ad 100,00		

5

	Aerosol-Pflege- haarspray	Nonaerosol-Haarspray extra starke Festigung	
	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Polyester gemäß Her- stellungsbeispiel 2	8,00	10,00	10,00
Ethanol	40,00	-	55,00
Parfüm, Pflegewirk- stoffe, pH-Einstellung, Konservierungsmittel, Lösungsvermittler, Kor- rosionsschutzmittel	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethylether	40,00	-	-
Wasser, VES	ad 100,00		

Schaumfestiger: Beispiele 7 - 8

	Schaumfestiger starke Festigung	Schaumfestiger extra starke Festigung
	<u>7</u>	<u>8</u>
Polyester gemäß Her- stellungsbeispiel 3	8,00	10,00
Cocamidopropylbetain	0,50	0,50
Parfüm, Konservie- rungsmittel, pH-Ein- stellung, Lösungsver- mittler	q.s.	q.s.
Propan/Butan	8,00	8,00
Wasser, VES	ad 100,00	

5 Stylinggele: Beispiele 9 - 10

	Stylinggel starke Festigung	Stylinggel extra starke Festigung
	<u>9</u>	<u>10</u>
Polyester gemäß Her- stellungsbeispiel 4	8,00	10,00
Carbomer	0,50	0,50
Parfüm, Konservie- rungsmittel, Neutrali- sationsmittel, Lösungs- vermittler	q.s.	q.s.
Propylenglycol	5,00	5,00
Wasser, VES	ad 100,00	

30

Styling-Shampoos: Beispiel 11 - 12

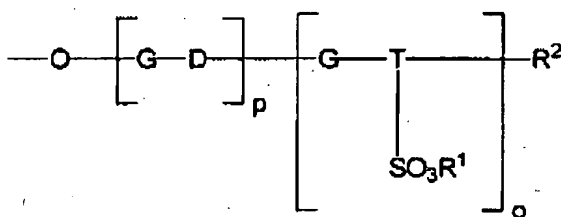
	Styling-Shampoo mit Perlglanz	
	<u>11</u>	<u>12</u>
Polyester gemäß Herstellungsbeispiel 5	5,00	5,00
Natriumlaurethsulfat	11,00	11,00
Cocamidopropylbetain	2,50	2,50
Glycoldistearat	2,00	--
Parfüm, Konservierungsmittel, pH-Einstellung, Lösungsvermittler	q.s.	q.s.
Dimethicon Copolyol	0,50	0,50
Wasser, VES	ad 100,00	

pH einstellen auf 6,0

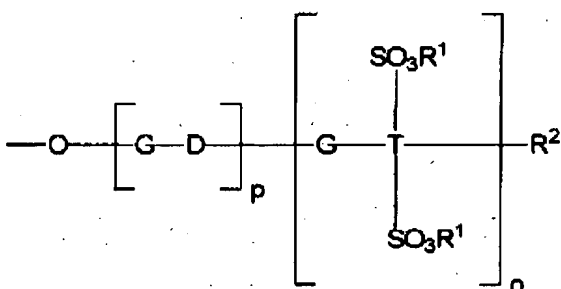
5

Patentansprüche

1. Wasserlösliche und/oder wasserdispersierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen, welche wenigstens teilweise durch Natrium und Lithiumgegenionen neutralisiert wurden, wobei das molare Verhältnis von Lithium zu Natrium zwischen 0,1 und 50, bevorzugt zwischen 0,5 und 25, liegt,
2. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre polymere Hauptkette gewählt wird aus der Gruppe der polymeren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivaten wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Ester (Ester der beiden Säuren mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Alkoholen mit C₁ bis C₂₂), Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Polynorbornensäure.
3. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie gewählt werden aus der Gruppe der Polyester folgender generischer Strukturformeln

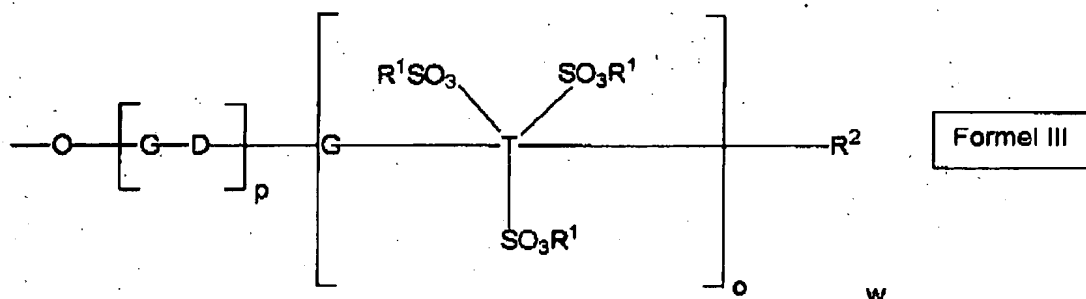


Formel I



Formel II

32



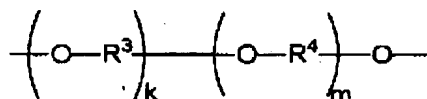
obei p und o so gewählt werden, daß mittlere Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, wobei der Bereich von 2.000 - 100.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet.

5

die Polyester-Seitenketten gemäß Formel I - III vorteilhaft bestehen aus:

G: gewählt wird aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Sauerstoffatome enthaltende aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheiten mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂ oder Abkömmlinge eines Polyglykols der Form HO-(R³-O)_k-(R⁴-O)_m-H, entsprechend einer Organyleinheit

10



wobei die Reste R³ und R⁴ Alkylreste darstellen mit einer Kohlenstoffzahl von C₂-C₂₂, wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen.

15

wobei für die Koeffizienten k und m gilt: k+m ≥ 1, wobei k und m ferner so gewählt werden können, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

20

D: einer mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organyleinheit mit einer Kohlenstoffzahl von C₂ bis C₂₂, wobei auch Kombinationen aus mehreren verschiedenen Säurekomponenten im beanspruchten Zielmolekül enthalten sein können, beispielsweise eine Organyleinheit des Schemas

25

33



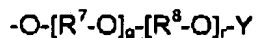
wobei R^s aromatische und lineare oder cyclische, gesättigte oder ungesättigte aliphatische bifunktionale Reste mit Kohlenstoffzahlen von C_2 bis C_{22} darstellen kann.

5 T: eine Verbindung aus der Gruppe der mindestens zwei endständige Acylgruppen enthaltenden sulfonierten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylverbindungen

10 R^1 : Lithium und/oder Natrium neben gegebenenfalls weiteren Gegenionen, z.B., Kalium, Magnesium, Calcium, Ammonium, Monoalkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium oder Tetraalkylammonium bedeuten kann, worin die Alkylpositionen der Amine unabhängig voneinander mit C_1 bis C_{22} -Alkylresten und 0 bis 3 Hydroxylgruppen besetzt sind.

15 R^2 : einen Molekülrest, gewählt aus den Gruppen der

- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminofunktionen: ($-\text{NH}-\text{R}^5$, $-\text{NR}^5_2$ wobei R^5 einen Alkyl- oder Arylrest mit C_1 bis C_{22} darstellen kann)
- aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Monocarbonsäuregruppen: ($-\text{COOR}^6$ wobei R^6 ein Alkyl- oder Arylrest darstellt mit C_1 bis C_{200})
- 20 - über Etherfunktionen verbrückten aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Organylreste: ($-\text{O}-\text{R}^5$)
- über Etherfunktionen verbrückenden Polyalkoxyverbindungen der Form



25 Die Reste R^7 und R^8 stellen vorteilhaft Alkylreste dar mit einer Kohlenstoffzahl von C_2 - C_{22} , wobei beide Reste nicht notwendigerweise verschieden sein müssen. Der Rest Y kann sowohl Wasserstoff als auch aliphatischer Natur mit C_1 - C_{22} sein. Für die Koeffizienten q und r gilt: $q+r \geq 1$.

30 - über Etherfunktionen verbrückenden einfach oder mehrfach ethoxylierten sulfonierten Organylreste oder bevorzugt deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie beispielsweise vorteilhaft gekennzeichnet durch die generische Strukturformel $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{SO}_3\text{R}^1$

mit $s \geq 1$, und wobei s ferner so gewählt werden kann, daß die vorab bezeichneten mittleren Molekulargewichte der eingesetzten Hauptkettenbestandteile zuwege kommen.

- 5 4. Kammpolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihre mittleren Molekulargewichte vorteilhaft zwischen 200 und 2.000.000 g/mol liegen, besonders vorteilhaft zwischen 200 und 100.000 g/mol liegen wobei der Bereich von 1.000 - 30.000 g/mol bevorzugt Verwendung findet, ganz besonders vorteilhaft von 5.000 - 15.000 g/mol.

10

5. Haarbehandlungsmittel mit einem wirksamen Gehalt an einem oder mehreren Kammpolymeren nach einem der Ansprüche 1 - 4.

Zusammenfassung

Wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Kammpolymere, bestehend aus einer Polymerhauptkette und mit dieser Polymerhauptkette über Estergruppen verknüpften

5 sulfongruppenhaltigen Polyesterseitenarmen

RWS Group Ltd, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England, hereby certifies that, to the best of its knowledge and belief, the following document, prepared by one of its translators competent in the art and conversant with the English and German languages, is a true and accurate translation of the certified copy of German Application No. 199 42 302.4, filed September 4, 1999, which was filed in U.S. Application No. 10/090,525 on August 26, 2003.

Signed this 7th day of July 2004

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'S. Anthony', with a long horizontal flourish extending to the right.

S. ANTHONY

Director

For and on behalf of RWS Group Ltd

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

[Eagle crest]

**Priority Certificate
for the filing of a Patent Application**

File Reference: 199 42 302.4

Filing date: 4 September 1999

Applicant/Proprietor: Beiersdorf AG, 20245 Hamburg/DE

Title: Sulphonated comb polymers having a selected lithium/sodium ratio and preparations, in particular hair cosmetic preparations, based on such sulphonated comb polymers

IPC: C 08 G, A 61 K

The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original submission for this Application.

Munich, 6 May 2004

German Patent and Trademark Office

The President

[Seal of the German Patent
and Trademark Office]

pp

[signature]

Klostermeyer

**Beiersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg**

Description

**Sulphonated comb polymers having a selected lithium/sodium ratio
and preparations, in particular hair cosmetic preparations, based on
such sulphonated comb polymers**

The present invention relates to novel sulphonated comb polymers and to preparations comprising such sulphonated comb polymers. In particular, the present invention relates to hair cosmetic active ingredients and preparations for setting, shaping, strengthening and improving the structure of hair.

An attractive hairstyle is nowadays generally regarded as being an indispensable part of a groomed appearance. In this connection, current fashion trends mean that time and again hairstyles which are considered chic are those which, for many types of hair, can only be formed or maintained for a relatively long period using certain setting active ingredients.

For these reasons, for some time use has sometimes been made of haircare cosmetics which are intended to be washed out of the hair again following contact, and sometimes of those which are intended to remain in the hair. The latter can be formulated such that they serve not only to care for individual hairs, but also improve the appearance of the hairstyle overall, for example by imparting more fullness to the hair, fixing the hairstyle over a relatively long period or improving its ability to be styled.

The property of fullness is attributed to a hairstyle, for example, when, following treatment, the hair does not lie flat on the scalp and can be easily styled.

The property of volume is attributed to a hairstyle, for example, when, following treatment, the hair has fullness and bounce.

The property of body is attributed to a hairstyle, for example, when the hair retains its volume even under disruptive external influences.

Setting active ingredients, which are usually polymeric compounds, can be incorporated into customary hair cleansers or conditioners. In many cases it is, however, advantageous to apply them in the form of specific products such as hair setting compositions or hair sprays.

There have recently been a number of developments in the hair cosmetics field which have created a need for new types of setting active ingredients and new types of formulation. Many of these developments are based not on performance disadvantages or shortcomings of known compositions, but, for example, on environmental protection viewpoints, legal provisions or other "non-technical" reasons.

For example, efforts are increasing in particular to change over from compositions based on volatile organic compounds (abbreviation: VOCs), e.g. alcohols, to water-based compositions.

However, the prior art lacks active ingredients (polymers) and preparations which conform to the requirements given above. For example, the preparations of the prior art which fix hairstyles generally comprise constituents (synthetic or natural polymers) which run the risk, in cases where readily volatile organic constituents are partially or completely replaced by water, of experiencing significant impairment of the product properties, which often has to be compensated for by clever formulation. In addition, the fixing preparations of the prior art are frequently distinguished by formulation constituents which have insufficient long-term stability and which can only be formulated with difficulty or in a complex manner, this applying in particular to silicone derivatives, which are used to improve the flexibility and tactility of the polymer film surface.

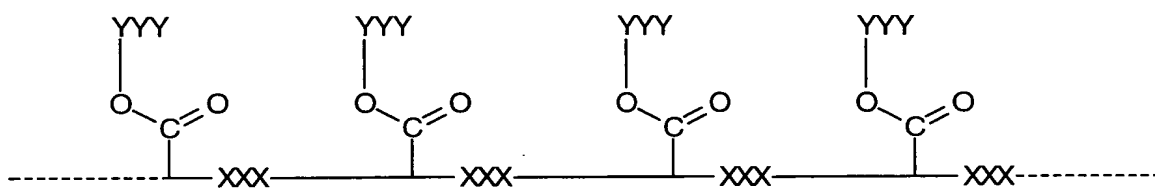
It was therefore the object to develop appropriate compositions which, with regard to performance properties, for example spray behaviour and drying time in the case of hair sprays, satisfy the expectations imposed by the consumer, and at the same time have a reduced content of volatile organic compounds, without the elementary properties of the polymer film on the hair, such as, for example, clarity/transparency, surface tactility, shine, elasticity and wash-off, being negatively influenced, and where the processability of the formulation constituents is simple and unproblematical.

It has now been found, and herein lies the basis of the solution to the problems, that

water-soluble and/or water-dispersible comb polymers consisting of a polymer main chain and polyester side-arms which contain sulphone groups and are linked to said polymer main chain via ester groups, which side-arms have been at least partially neutralized by sodium and lithium counterions, where the molar ratio of lithium to sodium is between 0.1 and 50, preferably between 0.5 and 25, overcome or at least reduce the disadvantages of the prior art.

The comb polymers according to the invention are distinguished both by good water and alcohol compatibility and by favourable film properties and high wetting ability. In addition, they are easy to formulate.

The basic structure of the comb polymers according to the invention essentially follows the scheme below:



Here, the groups having the designation XXX bonded to one another are the basic component of a polymer backbone to which molecular groups are bonded via ester functions, said groups having the designation YYY. The molecular groups YYY are either the complete sulphone group-containing polyester side-arms of the comb polymers according to the invention or else can be other molecular groups.

In this connection, the polymeric main chain of the comb polymers used according to the invention preferably consists of:

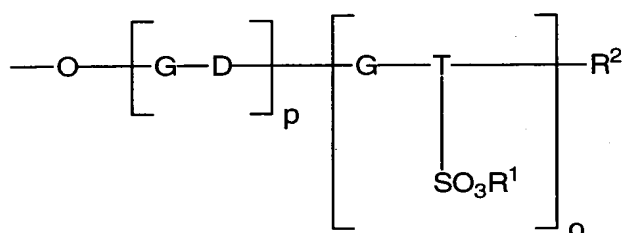
- a) polymeric aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polycarboxylic acids or derivatives thereof, such as, for example, polyacrylic acid, polymethacrylic acid and esters thereof (esters of the two acids with aliphatic, cycloaliphatic or aromatic alcohols with C₁ to C₂₂), maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid and polynorbornenic acid. The average molecular weights of the polycarboxylic acid used can be between 200 and 2,000,000 g/mol, the range 2000 – 100,000 g/mol being preferably used.

The average molecular weights of the polycarboxylic acid used can be between 200 and

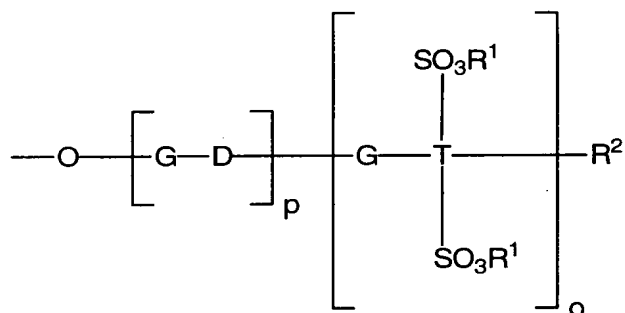
2,000,000 g/mol, the range 2000 –100,000 g/mol being preferably used.

The polyester side chains are bonded via an ester group which by the reaction of a functional group of the main chain (-COOH in the case of polycarboxylic acids or -OH in the case of polyalcohols) with a corresponding group of the polyester (OH in the case of polycarboxylic acids and COOH in the case of polyalcohols). It is of course also possible for reactive derivatives of the components listed above to be reacted (for example anhydrides, esters, halogen compounds and the like).

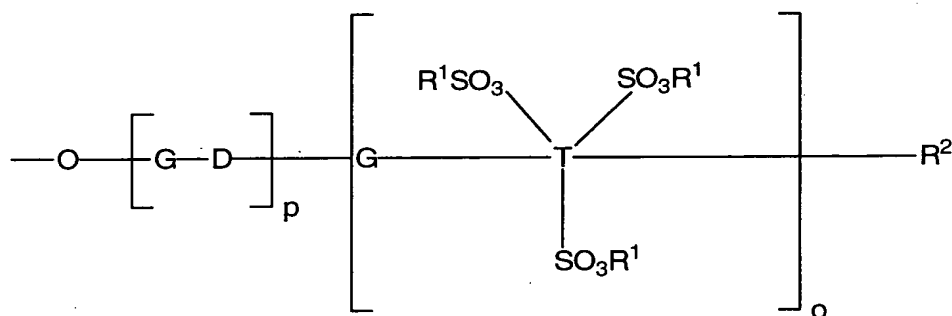
The polyesters used according to the invention can advantageously be distinguished by the following generic structural formulae:



Formula I



Formula II



Formula III

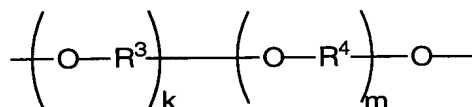
etc.

p and o can be chosen such that the average molecular weights, referred to previously,

of the main chain constituents used are achieved.

The polyester side chains according to formula I - III advantageously consist of:

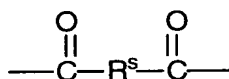
- G : an aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl units having a carbon number of from C_2 to C_{22} and containing at least two terminal oxygen atoms, or derivatives of a polyglycol of the form $HO-[R^3-O]_k-[R^4-O]_m-H$, corresponding to an organyl unit



The radicals R^3 and R^4 are alkylene radicals having a carbon number of from C_2 to C_{22} , where the two radicals do not necessarily have to be different.

For the coefficients k and m the following applies: $k+m \geq 1$, where k and m can also be chosen such that the average molecular weights, referred to previously, of the main chain constituents used are achieved.

- D : an aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl unit having a carbon number of from C_2 to C_{22} and containing at least two terminal acyl groups, where combinations of two or more different acid components may also be present in the claimed target molecule, for example an organyl unit of the scheme



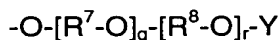
where R^s can be aromatic and linear or cyclic, saturated or unsaturated aliphatic bifunctional radicals having carbon numbers of from C_2 to C_{22} .

- T : a compound from the group of the sulphonated aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl compounds containing at least two terminal acyl groups

- R^1 : can be lithium and/or sodium as well as, where appropriate, further counterions, e.g. potassium, magnesium, calcium, ammonium, monoalkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium or tetraalkylammonium, in which the alkyl

positions of the amines are, independently of one another, occupied by C_1 to C_{22} -alkyl radicals and 0 to 3 hydroxyl groups.

- R^2 : a molecular moiety chosen from the groups of
- aromatic, aliphatic or cycloaliphatic amino functions: ($-NH-R^5$, $-NR^5_2$, where R^5 can be an alkyl or aryl radical with C_1 to C_{22})
 - aromatic, aliphatic or cycloaliphatic monocarboxylic acid groups: ($-COOR^6$, where R^6 is an alkyl or aryl radical with C_1 to C_{200})
 - aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl radicals bridged via ether functions: ($-O-R^5$)
 - polyalkoxy compounds bridging via ether functions and of the form



The radicals R^7 and R^8 are advantageously alkyl radicals having a carbon number of from C_2 to C_{22} , where the two radicals do not necessarily have to be different. The radical Y can either be hydrogen or an aliphatic nature with C_1 - C_{22} . For the coefficients q and r the following applies: $q+r \geq 1$.

- mono- or polyethoxylated sulphonated organyl radicals bridging via ether functions, or preferably alkali metal or alkaline earth metal salts thereof, such as, for example, advantageously characterized by the generic structural formula $-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1$ where $s \geq 1$, and where s can also be chosen such that the average molecular weights, referred to previously, of the main chain constituents used are achieved.

The functionality of the components used according to the invention is not of course limited to the use of OH groups, but also includes COOH end groups, or mixtures of the two, it also being the case here that at least two COOH groups must be freely present in the molecule. Reactive derivatives such as anhydrides, esters, epoxides or halides can of course also be used.

The average molecular weights of the comb polymers according to the invention can advantageously be between 200 and 2,000,000 g/mol, particularly advantageously between 200 and 100,000 g/mol, the range 1000 – 30,000 g/mol being preferably used, very particularly advantageously 5000 – 15,000 g/mol.

The polyesters according to the invention are advantageously prepared by esterifying or transesterifying the parent functional alcohol components and diols with the carboxylic

acids or suitable derivatives thereof (for example alkyl esters, halides and the like) in the presence of an esterification catalyst, such as alkali metal hydroxides, carbonates and acetates thereof, alkaline earth metal oxides, hydroxides, carbonates and acetates, and alkali metal and alkaline earth metal salts of fatty acids having 6 to 22 carbon atoms. Also suitable are titanium compounds, such as titanates, metallic tin and organic tin compounds, such as mono- and dialkyltin derivatives, as esterification catalysts. The esterification/transesterification is preferably carried out using tin powder or titanium tetraisopropoxide as catalyst.

The esterification/transesterification is preferably carried out at temperatures of from 120°C to 280°C, the more readily boiling condensate (alcohols or water) forming being removed by distillation from the condensation product, preferably under reduced pressure up to < 0.1 mbar.

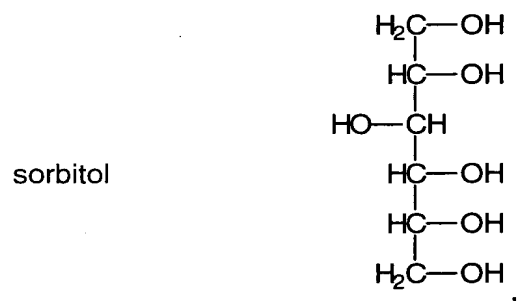
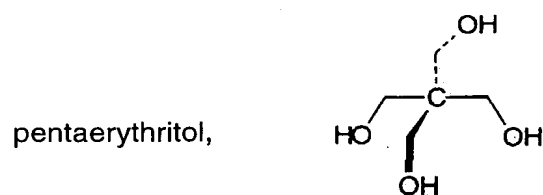
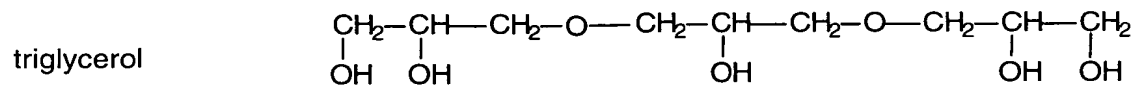
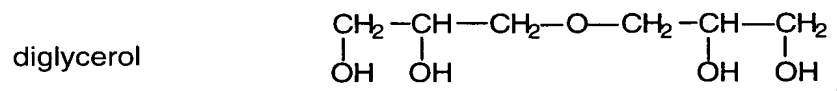
Starting materials which can be used for the polyester backbone of comb polymers according to the invention are aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polycarboxylic acids or derivatives thereof, such as, for example, polyacrylic acid, polymethacrylic acid and esters thereof (esters of the two acids with aliphatic, cycloaliphatic or aromatic alcohols with C₁ to C₂₂), maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid and polynorbornenic acid. The average molecular weights of the individual polycarboxylic acids can be between 200 and 2,000,000 g/mol, the range 2000 – 100,000 g/mol being preferably used.

Random or block copolymers of the abovementioned class of compound with other vinylic monomers such as, for example, styrene, acrylamide, α -methylstyrene, styrene, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactone, acrylamidopropylenesulphonic acid and the alkali, alkaline earth and ammonium salts thereof, MAPTAC (methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride), DADMAC, vinylsulphonic acid, vinylphosphonic acid, crotonic acid, vinylacetamide, vinylmethylacetamide, vinylformamide, acrylic acid or methacrylic acid derivatives (for example free acid or ester), or acrylamide derivatives or vinyl acetate can also be used to form the polymeric main chain.

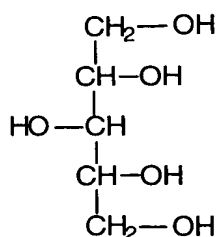
As the basis for aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl units having a carbon number of from C₂ to C₂₂ and containing at least two terminal oxygen atoms, or derivatives of a polyglycol of the form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, it is possible to use bifunctional alcohol components.

Particularly suitable for this purpose are at least difunctional aromatic, aliphatic or cycloaliphatic alcohols having a carbon number from C_2 to C_{22} or a polyglycol of the form $HO-[R^3-O]_k-[R^4-O]_m-H$. The radicals R^3 and R^4 are alkyl radicals having a carbon number from C_2 to C_{22} , where the two radicals can be identical or different. For the coefficients k and m the following applies: $k+m \geq 1$, where k and m can also be chosen such that the average molecular weights, referred to previously, of the main chain constituents used are achieved.

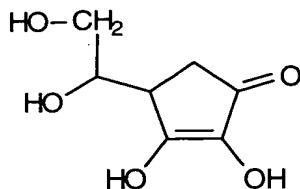
It can be of particular advantage to use tri-, tetra- or, generally, polyfunctional alcohol components instead of difunctional alcohol components, advantageously chosen, for example, from the group below:



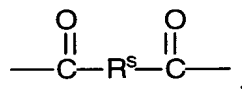
xylitol



ascorbic acid



As the basis for aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl units having a carbon number of from C_2 to C_{22} and containing at least two terminal acyl groups, for example organyl units of the scheme



it is possible to use, for example, aromatic and linear or cyclic, saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids having a carbon number of from C_2 to C_{22} or anhydrides thereof, for example phthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, cyclohexanedicarboxylic acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, brassylic acid. Combinations of two or more different acid components are also possible as monomer unit in the claimed target molecule.

Suitable sulphone group-containing monomers are sulphonated aromatic, aliphatic or cycloaliphatic dialcohols, diacids or esters thereof, such as, for example, sulphosuccinic acid, 5-sulphoisophthalic acid or alkali metal or alkaline earth metal salts or mono-, di-, tri- or tetraalkylammonium salts thereof containing C_1 to C_{22} -alkyl radicals. Of the alkali metal salts, particular preference is given to lithium and sodium salts.

Use is also made of aromatic, aliphatic or cycloaliphatic amines with C_1 to C_{22} -alkyl or aryl radicals and/or aromatic, aliphatic or cycloaliphatic monocarboxylic acids with C_1 to C_{200} -alkyl or aryl radicals and/or polyalkoxy compounds of the form $\text{—O—[R}^7\text{—O]}_q\text{—[R}^8\text{—O]}_r\text{—X}$,

where the radicals R^7 and R^8 are alkyl radicals, which may be identical or different, are a carbon number of from C_2 to C_{22} , and the radical X can either be hydrogen or of an aliphatic nature with C_1 - C_{22} , and the coefficients q and r are : $q+r \geq 1$.

Likewise suitable are sulphonated mono- or polyethylene glycols or, preferably, alkali metal or alkaline earth metal salts thereof: $(H-(O-CH_2-CH_2)_s-SO_3R^1)$ where $s \geq 1$, where s can also be chosen such that the average molecular weights, referred to previously, of the main chain constituents used are achieved.

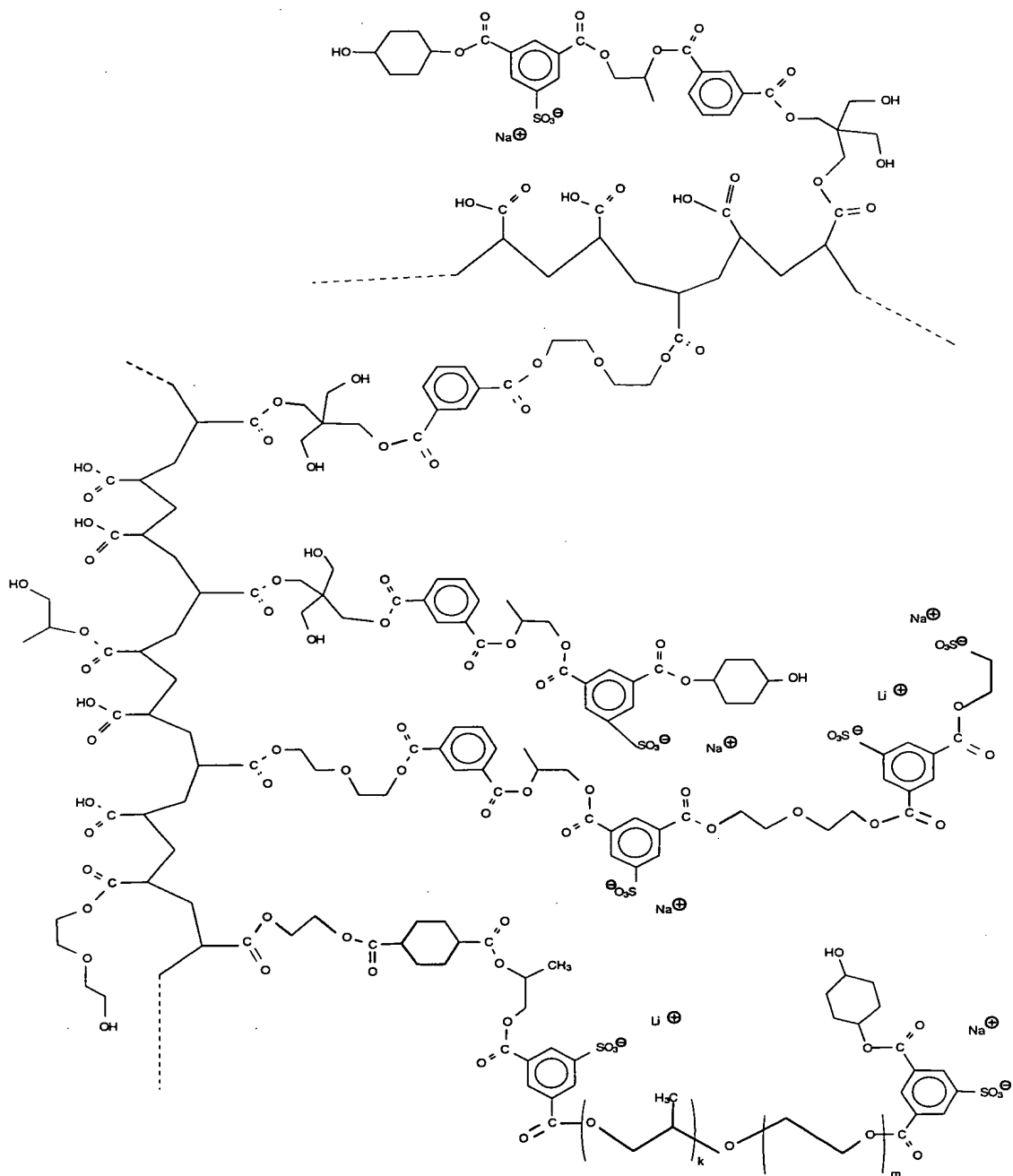
To prepare the polyesters according to the invention, the alcohols and acids or esters used to form the side chain are advantageously used in the molar ratios from 1:1 to about 10:1 (1 or 10 parts of di- or polyol), and the alcohol and water which form, and the excess component are removed by distillation after condensation has taken place. Alcohol and acid components are preferably present in the target molecule in the approximate stoichiometric ratio 1:1.

The proportion of acid components containing sulphonic acid radicals is 1 to 99 mol%, preferably 10 to 40 mol%, particularly preferably 15 to 25 mol%, based on the total amount of carboxylic acids.

The polyesters of the general formula I which contain sulphone groups have very favourable performance properties if the diol components used are 1,2-propanediol and/or diethylene glycol and/or cyclohexanedimethanol, if the carboxylic acids used are isophthalic acid, also with 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid or also with 2,6-naphthalenedicarboxylic acid or also with adipic acid, and if the sulpho group-containing radicals used are the sodium and/or lithium salt of 5-sulphoisophthalic acid or the sodium and/or lithium salt of isethionic acid.

A section from a comb polymer molecule according to the invention is given below, a polyacrylic acid chain forming the backbone of the comb polymer molecule. The acid functions have been esterified with polyols, which for their part have been esterified with an acid function of isophthalic acid molecules. Further polyols from which structural elements of this polymer molecule are derived are pentaerythritol and 1,2-propanediol. The sulphonate group-containing agent from which structural elements of the polymer molecule are derived is, for example, the sodium and/or lithium salt of a 5-sulphoisophthalic dialkyl ester.

For reasons of reaction control, which are known to the person skilled in the art, no absolute uniformity of substitution prevails in the target polymer; instead, a certain random distribution breadth of substitution is to be assumed. In addition, certain reactive molecular groups will also be observed crosslinking two or more polymer chains to give a more or less complex network, as the molecular scheme below also attempts to show.



The sulphone-containing polyesters to be used according to the invention are colourless to yellowish, odour-neutral solids. They are readily soluble in water and alcohols. They can advantageously be incorporated into cosmetic preparations for setting hair.

The comb polymers according to the invention are advantageously prepared by mixing one or more polyfunctional alcohols with a substance which contains sulphonic acid groups and at least two carboxyl groups, for example sodium dimethyl 5-sulphoisophthalate, optionally a further substance containing at least two carboxyl groups, and a polymer, with one or more polycarboxylic acids, for example polyacrylic acid or polymethacrylic acid, heating the mixture and subjecting it to customary work-up steps.

In a particular embodiment of the present invention, the water-soluble and/or water-dispersible comb polymers according to the invention, consisting of a polyacrylic acid-containing polymer main chain and sulphone group-containing polyester side-arms, are therefore incorporated into cosmetic, in particular hair cosmetic, preparations.

For use, the cosmetic and dermatological preparations according to the invention are applied to the hair in a sufficient amount in the manner customary for cosmetics.

The cosmetic and dermatological preparations according to the invention can comprise cosmetic auxiliaries, as are customarily used in such preparations, e.g. preservatives, bactericides, perfumes, antifoams, dyes, pigments which have a colouring action, thickeners, surface-active substances, emulsifiers, emollients, moisturizers and/or humectants, fats, oils, waxes or other customary constituents of a cosmetic or dermatological formulation, such as alcohols, polyols, polymers, foam stabilizers, electrolytes, organic solvents or silicone derivatives.

In cosmetic preparations for setting hair, such as, for example, hair sprays, hair lacquers, setting foams, setting liquids, styling gels etc., the comb polymers to be used according to the invention may preferably be used in concentrations of from 0.5 to 30 per cent by weight.

The hair-setting compositions according to the invention can be in the form of hair sprays or foam aerosols, and comprise the additives which are customary for this purpose and which correspond to the prior art, provided there is corresponding

compatibility. These are, for example, further solvents, such as lower polyalcohols and toxicologically acceptable ethers and esters thereof, emollients, readily and poorly volatile silicones, readily and poorly volatile branched or unbranched hydrocarbons, emulsifiers, antioxidants, waxes, stabilizers, pH regulators, dyes, bodying agents, antistats, UV absorbers, perfumes, etc.

If the composition according to the invention is to be used as hair spray or foam aerosol, then a propellant is normally added. Customary propellants are lower alkanes, for example propane, butane or isobutane, dimethyl ether, nitrogen, nitrogen dioxide or carbon dioxide or mixtures of these substances.

In the case of use in mechanical spraying or foaming devices, for example spray pumps or manual foam pumps or squeeze systems, the propellant can usually be omitted.

The aqueous preparations according to the invention optionally advantageously comprise alcohols, diols or polyols of low carbon number, and ethers thereof, preferably ethanol, isopropanol, propylene glycol, glycerol, ethylene glycol, ethylene glycol monoethyl or monobutyl ether, propylene glycol monomethyl, monoethyl or monobutyl ether, diethylene glycol monomethyl or monoethyl ether and analogous products, and also alcohols of low carbon number, e.g. ethanol, isopropanol, 1,2-propanediol, glycerol and, in particular, one or more thickeners, which can be advantageously chosen from the group consisting of silicon dioxide, aluminium silicates, polysaccharides and derivatives thereof, e.g. hyaluronic acid, xanthan gum, hydroxypropylmethylcellulose, particularly advantageously from the group of polyacrylates, preferably a polyacrylate from the group of Carbopols, for example Carbopols of grades 980, 981, 1382, 2984, 5984, in each case individually or in combination.

In the technical sense, the term gels means: relatively dimensionally stable, readily deformable disperse systems of at least two components which as a rule consist of a - in most cases solid - colloidally dispersed substance of long-chain molecular groups (e.g. gelatine, silica, polysaccharides) as the backbone-former and a liquid dispersing agent (e.g. water). The colloidally disperse substance is often referred to as a thickener or gelling agent. It forms a three-dimensional network in the dispersing agent, it being possible for individual particles present in colloidal form to be linked to one another more or less firmly via electrostatic interaction. The dispersing agent, which surrounds the network, is distinguished by electrostatic affinity for the gelling agent, i.e. a

predominantly polar (in particular: hydrophilic) gelling agent preferably gels a polar dispersing agent (in particular: water), whereas a predominantly nonpolar gelling agent preferably gels nonpolar dispersing agents.

Strong electrostatic interactions, which are realized, for example, in hydrogen bridge bonds between gelling agent and dispersing agent, but also between dispersing agent molecules amongst themselves, can lead to a high degree of crosslinking of the dispersing agent as well. Hydrogels can consist of virtually 100% of water (in addition, for example, to about 0.2 – 1.0% of a gelling agent) and have an entirely solid consistency. The water content is present here in ice-like structural elements, meaning that gels therefore do justice to the origin of their name [from Lat. “gelatum” = “frozen” via the alchemistic term “gelatina” (16th century) for the modern term “gelatin”].

Gels according to the invention usually comprise alcohols of low carbon number, e.g. ethanol, isopropanol, 1,2-propanediol, glycerol and water in the presence of a thickener, which in the case of oily-alcoholic gels is preferably silicon dioxide or an aluminium silicate, and in the case of aqueous-alcoholic or alcoholic gels is preferably a polyacrylate.

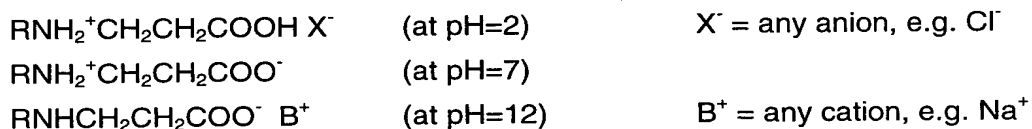
The cosmetic and dermatological preparations according to the invention can, for example, also be shampoos, preparations for blow-drying or arranging hair, colouring preparations, or a styling or treatment lotion.

Preparations according to the invention can optionally advantageously be distinguished by a content of surfactants. Surfactants are amphiphilic substances which are able to dissolve organic nonpolar substances in water. As a result of their specific molecular structure having at least one hydrophilic and one hydrophobic molecular moiety, they are able to reduce the surface tension of water, wet the skin, facilitate soil removal and dissolution, facilitate rinsing and – if desired – control foaming.

The hydrophilic moieties of a surfactant molecule are mostly polar functional groups, for example —COO^- , —OSO_3^{2-} , —SO_3^- , while the hydrophobic moieties are usually nonpolar hydrocarbon radicals. Surfactants are generally classified according to the type and charge of the hydrophilic molecular moiety. In this connection, it is possible to differentiate between four groups:

- anionic surfactants,
- cationic surfactants,
- amphoteric surfactants and
- nonionic surfactants.

Anionic surfactants usually have, as functional groups, carboxylate, sulphate or sulphonate groups. In aqueous solution, they form negatively charged organic ions in acidic or neutral media. Cationic surfactants are characterized almost exclusively by the presence of a quaternary ammonium group. In aqueous solution they form positively charged organic ions in acidic or neutral media. Amphoteric surfactants contain both anionic and cationic groups and accordingly in aqueous solution exhibit the behaviour of anionic or cationic surfactants depending on the pH. In strongly acidic media they have a positive charge, and in alkaline medium a negative charge. By contrast, in the neutral pH range, they are zwitterionic, as the example below serves to illustrate:



Polyether chains are typical of nonionic surfactants. Nonionic surfactants do not form ions in an aqueous medium.

A. Anionic surfactants

Anionic surfactants which can be used advantageously are acylamino acids (and salts thereof), such as

1. acyl glutamates, for example sodium acyl glutamate, di-TEA-palmitoyl aspartate and sodium caprylic/capric glutamate,
2. acylpeptides, for example palmitoyl-hydrolysed milk protein, sodium cocoyl-hydrolysed soya protein and sodium/potassium cocoyl-hydrolysed collagen,
3. sarcosinates, for example myristoyl sarcosin, TEA-lauroyl sarcosinate, sodium lauroyl sarcosinate and sodium cocoyl sarcosinate,
4. taurates, for example sodium lauroyl taurate and sodium methylcocoyl taurate,
5. acyl lactylates, lauroyl lactylate, caproyl lactylate
6. alaninates

carboxylic acids and derivatives, such as

1. carboxylic acids, for example lauric acid, aluminium stearate, magnesium

- alkanolate and zinc undecylenate,
2. ester carboxylic acids, for example calcium stearoyl lactylate, laureth-6 citrate and sodium PEG-4 lauramide carboxylate,
 3. ether carboxylic acids, for example sodium laureth-13 carboxylate and sodium PEG-6 cocamide carboxylate,

Phosphoric esters and salts, such as, for example, DEA-oleth-10 phosphate and dilaureth-4 phosphate,

sulphonic acids and salts, such as

1. acyl isethionates, e.g. sodium/ammoniumcocoyl isethionate,
2. alkylarylsulphonates,
3. alkylsulphonates, for example sodium cocomonoglyceride sulphate, sodium C₁₂₋₁₄-olefin sulphonate, sodium lauryl sulphoacetate and magnesium PEG-3 cocamide sulphate,
4. sulphosuccinates, for example dioctyl sodium sulphosuccinate, disodium laureth sulphosuccinate, disodium lauryl sulphosuccinate and disodium undecyleneamido-MEA sulphosuccinate

and

sulphuric esters, such as

1. alkyl ether sulphate, for example sodium, ammonium, magnesium, MIPA, TIPA laureth sulphate, sodium myreth sulphate and sodium C₁₂₋₁₃ pareth sulphate,
2. alkyl sulphates, for example sodium, ammonium and TEA lauryl sulphate.

B. Cationic surfactants

Cationic surfactants which can optionally be used advantageously are

1. alkylamines,
2. alkylimidazoles,
3. ethoxylated amines and
4. quaternary surfactants,
5. ester quats

Quaternary surfactants contain at least one N atom which is covalently bonded to 4 alkyl or aryl groups. Irrespective of the pH, this leads to a positive charge. Alkylbetaine, alkylamidopropylbetaine and alkylamidopropylhydroxysulfaine are advantageous. The

cationic surfactants used according to the invention can also preferably be chosen from the group of quaternary ammonium compounds, in particular benzyltrialkylammonium chlorides or bromides, such as, for example, benzyltrimethylstearyl ammonium chloride, and also alkyltrialkylammonium salts, for example cetyltrimethylammonium chloride or bromide, alkyltrimethylhydroxyethylammonium chlorides or bromides, dialkyltrimethylammonium chlorides or bromides, alkylamidoethyltrimethylammonium ether sulphates, alkylpyridinium salts, for example lauryl- or cetylpyridinium chloride, imidazoline derivatives and compounds having cationic character, such as amine oxides, for example alkyltrimethylamine oxides or alkylaminoethyltrimethylamine oxides. In particular the use of cetyltrimethylammonium salts is advantageous.

C. Amphoteric surfactants

Amphoteric surfactants which can be used advantageously are

1. acyl/dialkylethylenediamine, for example sodium acyl amphotacetate, disodium acyl amphodipropionate, disodium alkyl amphodiacetate, sodium acyl amphohydroxypropylsulphonate, disodium acyl amphodiacetate and sodium acyl amphopropionate,
2. N-alkylamino acids, for example aminopropylalkylglutamide, alkylaminopropionic acid, sodium alkylimidodipropionate and lauroamphocarboxyglycinate.

D. Nonionic surfactants

Nonionic surfactants which can be used advantageously are

1. alcohols,
2. alkanolamides, such as cocamides MEA/ DEA/ MIPA,
3. amine oxides, such as cocoamidopropylamine oxide,
4. esters which are formed by esterification of carboxylic acids with ethylene oxide, glycerol, sorbitan or other alcohols,
5. ethers, for example ethoxylated/propoxylated alcohols, ethoxylated/propoxylated esters, ethoxylated/propoxylated glycerol esters, ethoxylated/propoxylated cholesterol, ethoxylated/propoxylated triglyceride esters, ethoxylated/propoxylated lanolin, ethoxylated/propoxylated polysiloxanes, propoxylated POE ethers and alkyl polyglycosides, such as lauryl glucoside, decyl glycoside and cocoglycoside.
6. sucrose esters, sucrose ethers
7. polyglycerol esters, diglycerol esters, monoglycerol esters
8. methylglucose esters, esters of hydroxy acids

Also advantageous is the use of a combination of anionic and/or amphoteric surfactants with one or more nonionic surfactants.

For the purposes of the present invention, the use of anionic, amphoteric and/or nonionic surfactants is generally preferable over the use of cationic surfactants.

The cosmetic and dermatological preparations optionally comprise active ingredients and auxiliaries as are customarily used for this type of preparation for hair care and hair treatment. Auxiliaries used are preservatives, surface-active substances, antifoams, thickeners, emulsifiers, fats, oils, waxes, organic solvents, bactericides, perfumes, dyes or pigments, the objective of which is to colour the hair or the cosmetic or dermatological preparation itself, electrolytes, and substances to counteract greasiness in hair.

For the purposes of the present invention, the term electrolytes means water-soluble alkali metal, ammonium, alkaline earth metal (including magnesium) and zinc salts of inorganic anions and any mixtures of such salts, when it has to be ensured that these salts are distinguished by pharmaceutical or cosmetic acceptability.

The anions according to the invention are preferably chosen from the group of chlorides, sulphates and hydrogensulphates, phosphates, hydrogenphosphates and linear and cyclic oligophosphates, and carbonates and hydrogencarbonates.

Cosmetic preparations which are shampoos preferably comprise at least one anionic, nonionic or amphoteric surface-active substance, or else mixtures of such substances in the aqueous medium and auxiliaries as are customarily used therefor. The surface-active substance or the mixtures of these substances can be present in the shampoo in a concentration between 1% by weight and 50% by weight.

A cosmetic preparation in the form of a lotion which is not rinsed out, in particular a lotion for arranging hair, a lotion used during the blow-drying of hair, a styling and treatment lotion, is generally an aqueous, alcoholic or aqueous-alcoholic solution and comprises the comb polymers according to the invention.

The compositions according to the invention optionally comprise the additives customary in cosmetics, for example perfume, thickeners, dyes, deodorants, antimicrobial

substances, refatting agents, complexing agents and sequestering agents, pearlizing agents, plant extracts, vitamins, active ingredients and the like.

The examples below serve to illustrate the present invention without limiting it. Unless stated otherwise, all amounts, proportions and percentages are based on the weight and the total amount or on the total weight of the preparations.

(A) Preparation Examples**Preparation Example 1**

Starting material	Mass (g)
Isophthalic acid	265.81
5-Sulfoisophthalic methyl ester, Na salt	100.52
5-Sulfoisophthalic acid, Li salt	22.92
Isethionic acid, Na salt	10.96
Polyacrylic acid ($M_n = 2000$ g/mol)	3.00
Sodium carbonate	0.60
Titanium tetraisopropoxide	0.60
1,2-Propanediol	195.40
Diethylene glycol	166.95

Preparation method:

A 2 l four-necked flask fitted with precision-ground stirrer, internal thermometer, gas inlet pipe and distillation bridge is charged with 1,2-propanediol, diethylene glycol, 5-sulfoisophthalic methyl ester Na salt, 5-sulfoisophthalic acid Li salt, sodium carbonate and titanium tetraisopropoxide, and the mixture is transesterified at 180°C for 5 hours. The methanol and water of reaction which form in the process are distilled off at atmospheric pressure. The sodium salt of isethionic acid, isophthalic acid and polyacrylic acid are then added to the reaction mixture, which is then rendered thoroughly inert with N₂. The reaction mixture is then heated slowly to 220°C and held at this temperature until no further condensate distills over. Then, over a period of 3 hours, starting from atmospheric pressure, the internal pressure of the reaction vessel is reduced to oil pump vacuum. After a further 60 minutes, N₂ is admitted and the hot polymer melt is discharged.

Preparation Example 2

Starting material	Mol (mmol)
1,3-Cyclohexanedicarboxylic acid	132.80
Terephthalic dimethyl ester	95.12
5-Sulfoisophthalic methyl ester, Na salt	75.20
5-Sulfoisophthalic acid, Li salt	75.20
Polyacrylic acid ($M_n = 5000$ g/mol)	7.00
Sodium carbonate	0.60
Titanium tetraisopropoxide	0.80
1,2-Propanediol	195.40
Diethylene glycol	166.95

Preparation method:

A 2 l four-necked flask fitted with precision-ground stirrer, internal thermometer, gas inlet tube and distillation bridge is charged with 1,2-propanediol, diethylene glycol, 5-sulfoisophthalic methyl ester Na salt, 5-sulfoisophthalic acid Li salt, sodium carbonate and titanium tetraisopropoxide, and the mixture is transesterified at 180°C for 5 hours. The methanol and water of reaction which form in the process are distilled off at atmospheric pressure. The sodium salt of isethionic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid and polyacrylic acid are then added to the reaction mixture, which is then rendered thoroughly inert with N₂. The reaction mixture is then heated slowly to 220°C and held at this temperature until no further condensate distills over. Then, over a period of 3 hours, starting from atmospheric pressure, the internal pressure of the reaction vessel is reduced to oil pump vacuum. After a further 60 minutes, N₂ is admitted and the hot polymer melt is discharged.

Preparation Example 3

Starting material	Mass (g)
2,6-Naphthalenedicarboxylic acid	172.95
5-Sulfoisophthalic methyl ester, Na salt	55.52
5-Sulfoisophthalic acid, Li salt	97.13
Isophthalic acid	55.00
Poly[acrylic acid-co-methacrylic acid methyl ester] $M_n = 5000 \text{ g/mol}$ *	3.00
Sodium carbonate	0.60
Titanium tetraisopropoxide	0.60
1,2-Propanediol	188.40
Diethylene glycol	155.12

Preparation method:

A 2 l four-necked flask fitted with precision-ground stirrer, internal thermometer, gas inlet tube and distillation bridge is charged with 1,2-propanediol, diethylene glycol, 5-sulfoisophthalic methyl ester Na salt, 5-sulfoisophthalic acid Li salt, sodium carbonate and titanium tetraisopropoxide, and the mixture is transesterified at 180°C for 5 hours. The methanol and water of reaction which form in the process are distilled off at atmospheric pressure. 2,6-Naphthalenedicarboxylic acid, isophthalic acid and poly[acrylic acid-co-methacrylic acid methyl ester] are then added to the reaction mixture, which is then rendered thoroughly inert with N₂. The reaction mixture is then heated slowly to 220°C and held at this temperature until no further condensate distills over. Then, over a period of 3 hours, starting from atmospheric pressure, the internal pressure of the reaction vessel is reduced to oil pump vacuum. After a further 75 minutes, N₂ is admitted and the hot polymer melt is discharged.

Preparation Example 4

Starting material	Mol (mmol)
Adipic acid	172.95
5-Sulfoisophthalic methyl ester, Na salt	55.52
5-Sulfoisophthalic acid, Li salt	97.13
Isophthalic acid	55.00
Polyacrylic acid ($N_n = 5000$ g/mol)	3.00
Sodium carbonate	0.60
Titanium tetraisopropoxide	0.60
Diethylene glycol	400.00

Preparation method:

A 2 l four-necked flask fitted with precision-ground stirrer, internal thermometer, gas inlet tube and distillation bridge is charged with diethylene glycol, 5-sulfoisophthalic methyl ester Na salt, 5-sulfoisophthalic acid Li salt, sodium carbonate, titanium tetraisopropoxide, isophthalic acid, polyacrylic acid and adipic acid, and the mixture is slowly heated to 200°C. The methanol and water of reaction which form in the process are distilled off at atmospheric pressure. The mixture is then rendered adequately inert with N_2 and the reaction mixture is slowly heated to 250°C and maintained at this temperature until no more condensate distills over. Then, over a period of 3 hours, starting from atmospheric pressure, the internal pressure of the reaction vessel is reduced to oil pump vacuum. After a further 75 minutes, N_2 is admitted and the hot polymer melt is discharged.

Preparation Example 5

Starting material	Mol (mmol)
1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid	172.95
5-Sulfoisophthalic methyl ester, Na salt	55.52
5-Sulfoisophthalic acid, Li salt	97.13
Isophthalic acid	55.00
Polyacrylic acid ($M_n = 5000$ g/mol)	3.00
Cyclohexanedimethanol	150.12
Sodium carbonate	0.60
Titanium tetraisopropoxide	0.60
Diethylene glycol	400.00

Preparation method:

A 2 l four-necked flask fitted with precision-ground stirrer, internal thermometer, gas inlet tube and distillation bridge is charged with cyclohexanedimethanol, diethylene glycol, 5-sulfoisophthalic methyl ester Na salt, 5-sulfoisophthalic acid Li salt, sodium carbonate, titanium tetraisopropoxide, isophthalic acid, polyacrylic acid and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, and the mixture is slowly heated to 200°C. The methanol and water of reaction which form in the process are distilled off at atmospheric pressure. The mixture is then rendered sufficiently inert with N₂ and the reaction mixture is slowly heated to 250°C and held at this temperature until no more condensate distills over. Then, over a period of three hours, starting from atmospheric pressure, the internal pressure of the reaction vessel is reduced to oil pump vacuum. After a further 75 minutes, N₂ is admitted and the hot polymer melt is discharged.

Preparation Example 6

Starting material	Mass (g)
Pentaerythritol	7.20
5-Sulfoisophthalic acid methyl ester, Na salt	15.02
5-Sulfoisophthalic acid, Li salt	140.21
Isophthalic acid	55.00
Isethionic acid, Li salt	25.98
Polyacrylic acid ($M_n = 12,000$ g/mol)	3.00
Sodium carbonate	0.60
Titanium tetraisopropoxide	0.60
1,4-Cyclohexanedimethanol	144.21
Diethylene glycol	400.00

Preparation method:

A 2 l four-necked flask fitted with precision-ground stirrer, internal thermometer, gas inlet tube and distillation bridge is charged with diethylene glycol, 5-sulfoisophthalic methyl ester Na salt, 5-sulfoisophthalic acid Li salt, sodium carbonate, titanium tetraisopropoxide, isophthalic acid and pentaerythritol, and the mixture is slowly heated to 200°C. The methanol and water of reaction which form during the reaction are distilled off at atmospheric pressure. The polyacrylic acid and the isethionic acid Li salt are then added to the reaction mixture. The mixture is then rendered sufficiently inert with N₂ and the reaction mixture is slowly heated to 250°C and held at this temperature until no more condensate distills over. Then, over a period of three hours, starting from atmospheric pressure, the internal pressure of the reaction vessel is reduced to oil pump vacuum. After a further 75 minutes, N₂ is admitted and the hot polymer melt is discharged.

(B) Formulation Examples:**Hair sprays: Examples 1 - 6**

	Aerosol hair spray strong hold		Aerosol hair spray extra strong hold
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Polyester according to Preparation Example 1	8.00	8.00	10.00
Ethanol	40.00	25.00	25.00
Perfume, care active ingredients, pH regulators, preservatives, solubilizers, corrosion inhibitors	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethyl ether	40.00	30.00	30.00
Water, demin.	ad 100.00		

	Aerosol care hair spray	Nonaerosol hair spray extra strong hold	
	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Polyester according to Preparation Example 2	8.00	10.00	10.00
Ethanol	40.00	-	55.00
Perfume, care active ingredients, pH regulators, preservatives, solubilizers, corrosion inhibitors	q.s.	q.s.	q.s.
Dimethyl ether	40.00	-	-
Water, demin.	ad 100.00		

Setting foam: Examples 7 - 8

	Setting foam strong hold	Setting foam extra strong hold
	<u>7</u>	<u>8</u>
Polyester according to Preparation Example 3	8.00	10.00
Cocamidopropylbetaine	0.50	0.50
Perfume, preservatives, pH regulators, solubilizers,	q.s.	q.s.
Propane/butane	8.00	8.00
Water, demin.	ad 100.00	

Styling gels: Examples 9 - 10

	Styling gel strong hold	Styling gel extra strong hold
	<u>9</u>	<u>10</u>
Polyester according to Preparation Example 4	8.00	10.00
Carbomer	0.50	0.50
Perfume, preservatives, neutralizing agents, solubilizers,	q.s.	q.s.
Propylene glycol	5.00	5.00
Water, demin.	ad 100.00	

Styling shampoos: Example 11 - 12

	Pearlescent styling shampoo	
	11	12
Polyester according to Preparation Example 5	5.00	5.00
Sodium laureth sulphate	11.00	11.00
Cocamidopropylbetaine	2.50	2.50
Glycol distearate	2.00	-
Perfume, preservatives, pH regulators, solubilizers	q.s.	q.s.
Dimethicone copolyol	0.50	0.50
Water, demin.	ad 100.00	

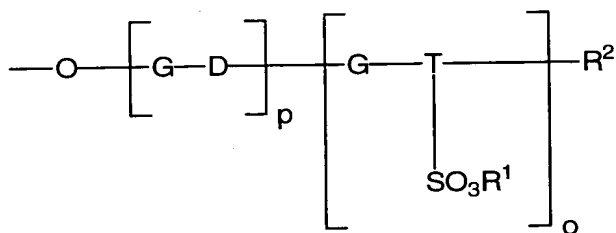
Adjust pH to 6.0

Patent Claims

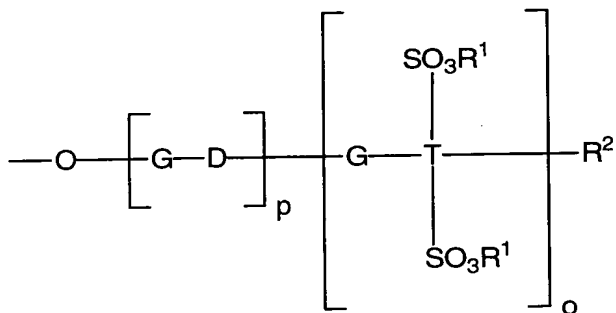
1. Water-soluble and/or water-dispersible comb polymers consisting of a polymer main chain and polyester side-arms which contain sulphone groups and are linked to said polymer main chain via ester groups, which side-arms have been at least partially neutralized by sodium and lithium counterions, where the molar ratio of lithium to sodium is between 0.1 and 50, preferably between 0.5 and 25.

2. Comb polymers according to Claim 1, characterized in that their polymeric main chain is chosen from the group of polymeric aliphatic, cycloaliphatic or aromatic polycarboxylic acids and derivatives thereof such as, for example, polyacrylic acid, polymethacrylic acid and esters thereof (esters of the two acids with aliphatic, cycloaliphatic or aromatic alcohols with C₁ to C₂₂), maleic acid, maleic anhydride, fumaric acid and polynorbornenic acid.

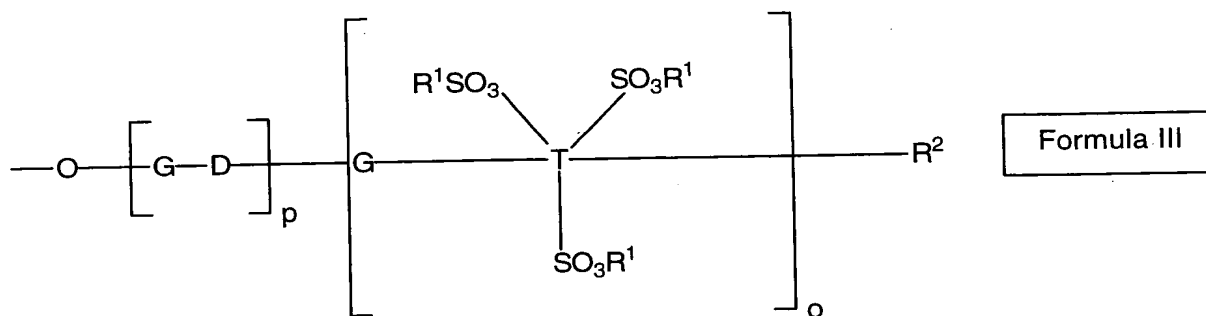
3. Comb polymers according to Claim 1, characterized in that they are chosen from the group of polyesters of the following generic structural formulae



Formula I



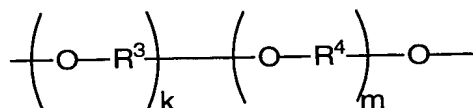
Formula II



where p and o are chosen such that average molecular weights of the main chain constituents used are between 200 and 2,000,000 g/mol, where the range 2000 – 100,000 g/mol is preferably used,

the polyester side chains according to formula I - III advantageously consist of:

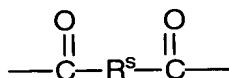
G : chosen from the group of aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl units having a carbon number of from C₂ to C₂₂ and containing at least two terminal oxygen atoms, or derivatives of a polyglycol of the form HO-[R³-O]_k-[R⁴-O]_m-H, corresponding to an organyl unit



where the radicals R³ and R⁴ are alkylene radicals having a carbon number of from C₂-C₂₂, where the two radicals do not necessarily have to be different,

where the following applies for the coefficients k and m: k+m ≥ 1, where k and m can also be chosen such that the average molecular weights, referred to previously, of the main chain constituents used are achieved.

D : an aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl unit having a carbon number of from C₂ to C₂₂ and containing at least two terminal acyl groups, where combinations of two or more different acid components may also be present in the claimed target molecule, for example an organyl unit of the scheme



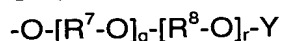
where R^{S} can be aromatic and linear or cyclic, saturated or unsaturated aliphatic bifunctional radicals having carbon numbers of from C_2 to C_{22} .

T: a compound from the group of the sulphonated aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl compounds containing at least two terminal acyl groups

R^1 : can be lithium and/or sodium as well as, where appropriate, further counterions, e.g. potassium, magnesium, calcium, ammonium, monoalkylammonium, dialkylammonium, trialkylammonium or tetraalkylammonium, in which the alkyl positions of the amines are, independently of one another, occupied by C_1 to C_{22} -alkyl radicals and 0 to 3 hydroxyl groups.

R^2 : a molecular moiety chosen from the groups of

- aromatic, aliphatic or cycloaliphatic amino functions: ($-\text{NH}-\text{R}^5$, $-\text{NR}_2^5$, where R^5 can be an alkyl or aryl radical with C_1 to C_{22})
- aromatic, aliphatic or cycloaliphatic monocarboxylic acid groups: ($-\text{COOR}^6$, where R^6 is an alkyl or aryl radical with C_1 to C_{200})
- aromatic, aliphatic or cycloaliphatic organyl radicals bridged via ether functions: ($-\text{O}-\text{R}^5$)
- polyalkoxy compounds bridging via ether functions and of the form



The radicals R^7 and R^8 are advantageously alkyl radicals having a carbon number of from C_2 to C_{22} , where the two radicals do not necessarily have to be different. The radical Y can either be hydrogen or of an aliphatic nature with C_1 - C_{22} . For the coefficients q and r the following applies: $q+r \geq 1$.

- mono- or polyethoxylated sulphonated organyl radicals bridging via ether functions, or preferably alkali metal or alkaline earth metal salts thereof, such as, for example, advantageously characterized by the generic structural formula $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_s-\text{SO}_3\text{R}^1$ where $s \geq 1$, and where s can also be chosen such that the average molecular weights, referred to previously, of the main chain constituents used are achieved.

4. Comb polymers according to Claim 1, characterized in that their average molecular

weights are advantageously between 200 and 2,000,000 g/mol, particularly advantageously between 200 and 100,000 g/mol, the range 1000 – 30,000 g/mol being preferably used, very particularly advantageously 5000 – 15,000 g/mol.

5. Hair-treatment compositions with an effective content of one or more comb polymers according to one of Claims 1 - 4.

Abstract

Water-soluble and/or water-dispersible comb polymers consisting of a polymer main chain and polyester side-arms which contain sulphone groups and are linked to said polymer main chain via ester groups.